

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

KEEMIA INSTITUUT

Kristi Seevri

**BIOSÖE VÕIMALIKUD RAKENDUSED BIOGAASI
TOOTMISEL: BIOGAASI TOODANGU SUURENDAMINE
VERSUS KASVUHOONEGAASIDE VÄHENDAMINE**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: dotsent Taavo Tenno

nooremteadur Peep Pitk

TARTU 2016

Tartu Ülikool Ülikooli 18, Tartu 50090	Magistritöö lühikokkuvõte
Autor: Kristi Seevri	Õppekava: Keskkonnatehnoloogia
Pealkiri: Biosöe võimalikud rakendused biogaasi tootmisel: biogaasi toodangu suurendamine versus kasvuhoonegaaside vähendamine	
Juhendajad: Taavo Tenno, Peep Pitk Kaitsmiskoht ja aasta: Tartu, 2016	
<p>Käesolevas magistritöös uuriti pürolüüsi ja gaasistamise käigus toodetud biosüte lisamise mõju anaeroobsele kääritamise protsessile. Töös lähtuti biosöe tootmisprotsessist ja selle tagajärjel kujunenud biosüte omadustest. Uuriti puitbiomassist toodetud biosöe lisamise mõju biogaasi toodangu suurenemisele ja kääritusjäägi hoiustamisel kasvuhoonegaaside emissioonide vähendamisele. Teema on aktuaalne, kuna üheltpoolt suurenev biogaasi toodang võimaldab toota rohkem bioenergiat. Teiselt poolt kääritusjäägi jääk biogaasi potentsiaali vähendamine aitab kahandada emissioonidest tulenevaid negatiivseid mõjutusi kliimale. Töö baseerub BMP (biometaani potentsiaali) katsetel (37 °C, 35 päeva), mille käigus inokulumile lisati biosütt vastavalt substraadi inokulumi orgaanilise aine (S/I) suhtele 0,25 ja 0,5. Inokulumina kasutati põllumajandusliku biogaasijaama ja reoveepuhasti anaeroobse kääritamise protsessi kääritusjääke. Katsetes testiti nelja erinevat biosütt (A, B, C ja D), mille tootmistemperatuurid olid vastavalt 500 °C, 450 °C, 1100 °C ja 1100–1400 °C. Lisaks sooritati NH₄-N (ammooniumlämmastik) adsorptsioonikatsed. Madalamatel temperatuuridel toodetud biosöed A ja B suurendasid S/I suhte 0,25 korral kääritusjäägi CH₄ (metaani) toodangut vastavalt 1,27 ja 1,28 korda. Suurenenud CH₄ toodang tulenes biosöes sisalduva kergesti kättesaadava orgaanilise aine lagundamisest. Kõrgematel temperatuuridel toodetud söed C ja D (S/I = 0,25) vähendasid CO₂ (süsihappegaasi) ekvivalent emissiooni kg/ tonni kääritusjäägi kohta vastavalt 0,88 ja 0,81 korda. Biosöed C ja D maksimaalne NH₄-N adsorptsioon grammi söe kohta oli vastavalt 20,5 mg ja 25,8 mg. Seega madalamatel temperatuuridel toodetud biosütt tuleks kasutada biogaasijaamades kääritisiseselt CH₄ toodangu suurendamiseks ja kõrgemal temperatuuril toodetud söed sobivad eelkõige kasutuseks kääritusjäägi hoidlates kasvuhoonegaaside emissioonide ning NH₄-N sidumiseks (seda ka farmide siseselt). Biosöe kasutamine biogaasi tootmisel võimaldab anda jätkusuutliku kasutuse kiire pürolüüsi ja gaasistamise käigus tekkinud söele, mida hetkel käsitletakse pigem jäägina. Edasised uuringud peaksid keskenduma biosöe inhibeeriva mõju uurimisele läbivoolukatsetes ning välja selgitama korrelatsioonid biosöe tootmisprotsessi parameetrite ja lõpp-rakenduste vahel.</p>	
Märksõnad: <i>biosüsi, anaeroobne kääritamine, pürolüüs, gaasitamine, KHK vähendamine</i> CERCS kood: Tehnikateadused T270, Keskkonnatehnoloogia, Reostuskontroll	

University of Tartu Ülikooli 18, Tartu 50090	Abstract of Masters' Thesis
Author: Kristi Seevri	Speciality: Environmental Technology
Title: Biochar potential applications in biogas production: increasing gas yield versus reducing greenhousegases	
Supervisors: Taavo Tenno, Peep Pitk Place and date: Tartu, 2016	
<p>This Master thesis studied the behavior of biochars produced from pyrolysis and gasification in anaerobic digestion regarding their properties derived from the production process differences. The effects on biogas yield increase and greenhousegases emissions reduction at digestate storage phase were investigated. The subject is important because increased biogas yield supports the bioenergy efficiency and reduced greenhousegases emissions allow to mitigate the negative impact on climate change. A batch fermentation experiments were carried out (37 °C, 35 days) with 4 different biochars according to the substrate inoculum ratio (volatile solids basis) S/I 0,25 and 0,5. Agricultural residues and wastewater biogas plants anaerobic digestion process digestate was used as an inoculum. Biochars A, B, C and D were produced at 500 °C, 450 °C, 1100 °C and 1100–1400 °C respectively. In addition, a NH₄-N (ammoniumnitrogen) adsorption tests were carried out. Biochars A and B which were produced at lower temperatures increased CH₄ (methane) yield by 1,27 and 1,28 times when added at substrate inoculum ratio (S/I) 0,25. The increased CH₄ yield came from the decomposition of biochars. On the other hand biochars C and D reduced CO₂ (carbon dioxide) equivalent emission in kilograms per ton of digestate at S/I = 0,25 by 0,88 and 0,81 times respectively. Biochars C and D adsorbed also the most NH₄-N, where adding 1 gram of those biochars adsorbed up to 20,50 mg and 25,75 mg of NH₄-N respectively. Thus, biochars produced at lower temperatures should be used as substrates for anaerobic digestion and higher temperature produced biochar could be used in digestate storage tanks for reduction of greenhousegas emissions and NH₄-N adsorption (also within the farms). Using biochars in anaerobic digestion process is most cost-effective when adding the biochars that are unused residues from the fast pyrolysis and gasification processes. Future studies should focus on continuous biochar added anaerobic digestion experiments to assess biochar inhibitory effect at higher loading rates.</p>	
Keywords: <i>biochar, anaerobic digestion, pyrolysis, gasification, GHG reduction</i>	
CERCS code: Technological sciences, T270, Environmental Technology, Pollution control	

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
1.1 Biosõe mõiste ja olemus	7
1.2 Biosõe omadused	8
1.2.1 Poorsus	9
1.2.2 Eripind	9
1.2.3 Osakeste suurus	9
1.2.4 Veehoiuvõime	10
1.2.5 O/Corg ja H/Corg suhe	10
1.2.6 Tuhasisaldus	10
1.2.7 Pinnakeemia	11
1.2.8 Katioonide neelamismahtuvus	11
1.2.9 pH	12
1.2.10 Lenduvate ühendite sisaldus	12
1.3 Biosõe tootmine	13
1.3.1 Aeglane pürolüüs	14
1.3.2 Kiire pürolüüs	15
1.3.3 Gaasistamine	16
1.4 Biosõe toorained	17
1.5 Sõnnik ja läga ning nende kasutamine	17
1.6 Kääritusjääk ehk digestaat	18
1.7 Anaeroobne kääritamine	19
2. MATERJAL JA METOODIKA	22
3. TULEMUSED JA ARUTELU	24
3.1 Biosõe lisamise mõju biogaasi toodangule anaeroobse kääritamise protsessi käigus	24
3.1.1 Biosõe koguse mõju CH ₄ toodangule	25
3.1.2 Biosõe tootmistemperatuuri mõju CH ₄ toodangule	26
3.1.3 Biosõe mõju CO ₂ emissioonile biogaasi tootmisel	31
3.2 Biosõe lisamise mõju NH ₄ -N adsorptsioonile	34
KOKKUVÕTE	37
SUMMARY	39
TÄNUAVALDUSED	41
KASUTATUD KIRJANDUS	42
LIHTLITSENTS	49

SISSEJUHATUS

Seoses maailma järjest kasvava rahvaarvuga suureneb iga-aastaselt ka globaalne toiduvajadus. Seetõttu laieneb loomakasvatus, mis suurendab loomsete jäätmete ning väljaheidete aastast kogust. Rohkem tekib ka silo ning allapanusõnniku jääke (Pitk 2014; Kaasik jt. 2013). Põllumajanduslikest ja teistest biojäätmetest saab toota biogaasi, millest omakorda saadakse niinimetatud rohelist energiat. Tänapäeval on biogaasi tootmine saanud järjest enam tähelepanu ja mitmetes riikides, kaasa arvatud Eestis, on rajatud mitmeid biogaasijaamu. Energia saamise kõrval on anaeroobse kääritamise protsess keskkonnale kasulik, vähendades loomsete jäätmete patogeenide sisaldust, leevendades nendega kaasnevaid haisuprobleeme ja suurendades neis sisalduvate toitainete nagu lämmastik ja fosfor omastatavust taimedele (Pitk 2014). Kuigi anaeroobse kääritamise protsessi olemust tuntakse juba päris põhjalikult, on ikkagi teatud optimeerimise ja parameetrilisi tingimusi, mida saaks parandada. Näiteks üritatakse vähendada potentsiaalsete inhibeerivate ühendite nagu NH_3 (ammoonium) teket ja kuhjumist ning otsitakse võimalusi, kuidas veelgi rohkem samast massist biogaasi toota.

Üheks võimaluseks biogaasi tootmisprotsessi optimeerimiseks, CH_4 (metaan) toodangu suurendamiseks ja inhibiitorite vähendamiseks, on viimastel aastakümnetel palju tähelepanu saanud biosüsi. Biosüsi on poorne, tahke, söelaadne aine, mida eelkõige kasutatakse põllumajanduses keskkonnajätkusuutlikkuse tagamiseks (EBC 2012). Esimesed avastused seoses biosõega tehti Lõuna-Ameerikas Amazone jõgikonnas asuvatel muldade uurimisel, kus täheldati võrreldes ümberkaudsetega olevat oluliselt kõrgem viljakus. Pärast uuringuid selgus, et mullad olid inimtekkelised ehk neile oli lisatud sütt. Madalate hapnikutingimuste juures toodetud söe lisamine mullale oli piirkonna põlisrahvaste (umbes 2000 aastat tagasi) komme tõsta seeläbi mullaviljakust. Muldade musta värvuse tõttu hakati neid nimetama *Terra Preta de Indiano*'ks ehk indiaanlaste mustad mullad (Sohi *et al.* 2009; Lehmann *et al.* 2003). Biosütt anaeroobse kääritamise lisandina on vähe uuritud ja põhilised uuringud on tehtud madalatel temperatuuridel toodetud süte kohta. Peamised omadused, miks arvatakse, et biosõel on positiivne efekt anaeroobses kääritamises, on selle suur eripind ja poorsus ning kõrge katioonide neelamismahtuvus, mistõttu sobib biosüsi hästi protsessi inhibiitorite adsorbendiks (Lehmann *et al.* 2003; Sohi *et al.* 2009; Keiluweit *et al.* 2010; Mumme *et al.* 2014).

Biosütt toodetakse tänapäeval peamiselt kontrollitud hapnikutingimuste juures ehk pürolüüsi teel. Protsessi tulemusena tekib kolm peamist saadust: biosüsi, sünteetiline gaas ja bioõli

(Verheijen *et al.* 2010). Teine laialdasemalt levinud biosöe tootmisviis on gaasistamine, kus tootmistemperatuurid on oluliselt kõrgemad ja protsessi käigus kasutatakse õhuhapnikku (Laird *et al.* 2009).

Biosöe laialdasemat kasutust hetkel takistab selle kõrge maksumus (Mumme *et al.* 2014). Biosüsi kui lõpp-produkt ei ole iseenesest kallis, kuid selle tootmiseks tehnoloogia rajamine ja käivitamine ning jätkusuutlikuna hoidmine on kulukas. Seetõttu ainult biosöe tootmise eesmärgil kasutatavaid pürolüüsi protsesse on tänapäeval järjest vähem. Pigem kasutatakse sellised protsesse, mida optimeeritakse bioõli või sünteetilise gaasi saamise eesmärgil, kus biosüsi on pigem kõrvalsaaduseks (Basnet 2015). Gaasist ja bioõlist saab toota energiat. Kõrvalproduktina tekkinud biosüsi on nendele protsessidele keskendunud tehnoloogiates pigem jääk, millele tavaliselt rakendust ei ole (Basnet 2015; Luo *et al.* 2015b). Üks võimalus oleks kasutada seda jääki anaeroobse kääritamise protsessi lisandina. See suurendaks pürolüüsi protsessi jätkusuutlikkust.

Antud magistritöö eesmärgiks oli uurida biosöe mõju anaeroobse kääritamise protsessile lähtudes biosöe erinevatest tootmistehnoloogiatest, eelkõige temperatuurist. Laiemalt keskenduti kahele valdkonnale: mõju kasvuhoonegaaside emissioonidele ja kiirelt omastatava taimetoitainena $\text{NH}_4\text{-N}$ (ammooniumlämmastik) adsorptsioonile.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Biosöe mõiste ja olemus

Biosüsi on 300–1100 °C juures madala hapnikusisaldusega tingimustes looduslikust orgaanilisest biomassist (näiteks puit, puulehed, sõnnik jne) söestamisprotsessil toodetud produkt (Sohi *et al.* 2009). Biosöe sertifikaadis on märgitud selle peamiseks kasutusvaldkonnaks põllumajanduses mullalisandina keskkonnajätkusuutlikkuse ja – säästlikkuse tagamiseks (EBC 2012). Samas on leitud, et tegelikkuses saab biosütt kasutada ligi viiekümnes eri valdkonnas. Näiteks loomakasvatuses, pinnaseparanduses, ehitussektoris, saasteainete eemaldamises, biogaasi tootmises, joogivee töötlemises, reovee puhastamises jne. (Schmidt 2012). Biosöe ja aktiivsöe tootmisprotsessid on sarnased kui mitte samad, ent nende kahe produkti põhiline erinevus seisneb kasutusvaldkonnas. Aktiivsütt kasutatakse peamiselt saasteainete adsorbeerimiseks erinevatest keskkondadest (Kinney *et al.* 2012). Ülejäänud söeks nimetatavad saadused (grillsüsi, hapniku käes põletamisel tekkiv süsi jne.) erinevad biosöest nii tootmistingimuste kui ka tooraine ja kasutusvaldkonna poolest (Sohi *et al.* 2009). Näiteks kodudes sooja tootmiseks kasutatav puitmassi põlemisel tekkiv süsi on lihtsalt jääk, mille tuhasisaldus on oluliselt suurem kui biosöel ja grillsütt toodetaksegi eesmärgiga kasutada seda grillimiseks (Verheijen *et al.* 2010).

Biosüsi on oma olemuselt poorne, tahke, peeneteraline aine (Sohi *et al.* 2009). Esimestest avastustest alates on erinevates uuringutes leidnud kinnitus tõsiasi, et biosüsi on väga vastupidav keskkonnamuutustele ehk laguneb aeglaselt. Arvatakse, et biosüsi suudab oma põhilisi omadusi ja struktuuri mullas säilitada sadu kuni tuhandeid aastaid. See on ka põhjus, miks kaks tuhat aastat hiljem leiti Lõuna–Ameerika Amazonase jõgikonna muldadedest ikka veel biosütt kohati muutumatul kujul (Lehmann 2007; Lehmann *et al.* 2009).

Uuringute käigus on selgunud, et biosöega rikastatud muldades emiteerub vähem kasvuhoonegaase (näiteks CO₂ (süsihappegaasi)) ja leostub välja vähem toitaineid (Sohi *et al.* 2009). Kasuhoonegaaside emissioonide vähenemine ehk CO₂ sidumine omab positiivset keskkonnamõju tänu süsiniku viimisele selle ringest välja, mõjutades seeläbi kliimat (Manya 2012). Seniste uuringute kohaselt on biosöe kasutamisel suurim kasutegur mulla viljakuse parandamisel väga happelistel ja väikese katioonide neelamismahtuvusega muldadel, mida leidub enim lähistroopilises ja troopilises kliimavöötmes (Lehmann 2007). Üks tegur, mis suurendab sellistes kliimatingimustes mulla viljakust on biosöe suur veehoiuvõime, mis vähendab niisutusvajadust (Spokas *et al.* 2011).

1.2 Biosöe omadused

Biosüsi koosneb orgaanilisest, mineraalsest ja lenduvast osast, mille koostises on põhiliselt süsinik, tuhk, lenduvad ühendid ja vesi. Biosöe koostises on nii stabiilseid kui ka labiilseid ühendeid (Sohi *et al.* 2009). Orgaaniline osa biosöest koosneb peamiselt aromaatsetest ja alifaatsetest struktuuridest. Aromaatsed struktuurid tõusevad biosöes tootmistemperatuuri kasvades ning on mullas vastupidavad lagunemisele. Samas kui alifaatne osa on võimeline enda külge siduma mullalahusest orgaanilisi ja anorgaanilisi ühendeid (Enders *et al.* 2012). Tootmistemperatuurist, viibeajast ning lähteainest sõltuvad nii biosöe keemilised kui ka füüsikalised omadused. Pürolüüsi käigus toimuvad keemilised reaktsioonid ja lähteaine heterogeensus muudavad biosöe keemilised omadused ja struktuuri ainulaadseks (Verheijen *et al.* 2010). Kolm peamist faktorit, mis mõjutavad biosöe omadusi on: 1) toorainena kasutatava biomassi kvaliteet; 2) tootmistingimused (lõpptemperatuur, rõhk ja temperatuuri tõstmise kiirus) ja 3) tootmisprotsessi lisandid (õhuhapnik, keemilised ühendid jne.) (Basnet 2015). Nendest sõltuvad nii mineraalse osa (näiteks tuha) kui ka teise elementide sisaldus ning süsiniku struktuur (Manya 2012; Enders *et al.* 2012). Kõrgemal temperatuuril (>800 °C) toodetud biosöe tuhasisaldus ulatub tavaliselt >50%, samas madamal temperatuuril toodetud sütel on tuhasisaldus < 20% (Luo *et al.* 2015b).

Orgaanilise süsiniku sisaldus söes võib varieeruda 5–95% (Lehmann 2007; Sohi *et al.* 2009). Euroopa biosöe sertifikaadi järgi nimetatakse biosöeks söestunud materjali, mille aromaatses süsiniku sisaldus jääb 10–40% vahemikku ja orgaanilise süsiniku sisaldus on vähemalt 50%. Alla selle protsendi jääva süsiniku sisaldusega produktid liigitatakse pürolüüsi tuhaks (EBC 2012). Puidust toodetud biosöe orgaanilise süsiniku sisaldus jääb tavaliselt 80% juurde, samas näiteks põllukultuuride jääkidest toodetud biosütel on orgaanilise süsiniku sisaldust 40% ümber (Spokas *et al.* 2011).

Biosöe lisamine aitab kaasa toitainete efektiivsemale kasutusele, seda nii läbi toitainete, mis sisalduvad biosöes endas, suurenenud kättesaadavusele kui ka läbi füüsikalise-keemiliste protsesside, mis võimaldavad paremat mullas leiduvate või väetistest saadavate toitainete kasutust (Sohi *et al.* 2009). Näiteks fosfori sisaldus biosöes võib olenevalt pürolüüsi tingimustest jääda samaks, mis lähteaines, suurendades seeläbi fosfori kättesaadavust taimedele ja vähendades keemiliste väetiste kasutusvajadust ning aidates kaasa taime kasvule (Wang *et al.* 2012; Steiner *et al.* 2007).

Kõige olulisemad biosöe füüsikalised ja keemilised omadused on poorsus, eripind, osakeste

suurus, veehoiuvõime, O/C_{org} (hapniku ja orgaanilise süsiniku) ja H/C_{org} (vesiniku ja orgaanilise süsiniku) suhted, tuhasisaldus, pinnakeemia, katioonide neelamismahtuvus, pH ja lenduvad ühendid (EBC 2012).

1.2.1 Poorsus

Biosöe pooride võrgustik kujuneb välja biomassi termilise lagunemise käigus, mil lenduvate ühendite emiteerumise ja kuumuse tõttu tekivad erinevate suurustega poorid. Näiteks mikropooride arv tõuseb pürolüüsi temperatuuri kasvades (Lua *et al.* 2004). Biosöe poorid jagatakse mikro-, meso- ja makropoorideks sõltuvalt nende sisediameetrist (Sohi *et al.* 2009). Makropoorid on mikroorganismidele elupaigaks ja mõjutavad samas ka mulla veerežiimi ja aeratsiooni ning ainult makropooridest suudavad mikroorganismid vett omastada. Mikro- ja mesopoorides toimub põhiliselt molekulide adsorptsioon (Atkinson *et al.* 2010; Lua *et al.* 2004).

1.2.2 Eripind

Biosöe eripind on mõjutatud pürolüüsi temperatuurist. Üldine tendents on, et eripind temperatuuri kasvades 200 °C kuni 800 °C suureneb, kuid kuumuse kasvades üle 800 °C jällegi eripind väheneb, tänu sisepinna osalisele sulamisele ja struktuursuse vähenemisele (Lehmann *et al.* 2003). Vastavalt Euroopa biosöe sertifikaadile peab sertifitseeritava biosöe eripind olema suurem kui 150 m²/g (EBC 2012). Eripind mõjutab selle veehoiuvõimet ja ionide sidumist, mis on biosöe kasutamisel ühed olulisemad omadused (Sohi *et al.* 2009).

1.2.3 Osakeste suurus

Biosöe osakeste suurus võib varieeruda küllaltki laiades piirides. Näiteks kiire pürolüüsi toimimiseks on vaja, et osakesed oleksid võimalikult väikesed ja seetõttu toorainet purustatakse enne kuumutamist, mistõttu ka lõppsaaduse osakesed on väiksemad. Puit sisaldab rohkelt ligniini, mis on vastupidavam termilisele töötlemisele kui näiteks põllukultuuride biomass, seetõttu võib mõnikord puitbiomassist toodetud süsi olla suuremate osakestega (Sohi *et al.* 2009). Osakeste suuruse määrab ka protsessi rõhk. Atmosfäärsel rõhul biosöe tootmisel kõigepealt osake paisub, seejärel sulab moodustades „tilgakese“ ning mingi aja möödudes „tilgake“ rebeneb, vabastades oma koostisest lenduvad ühendid. Kõrgendatud rõhu juures pole paisumine ja sulamine nii selgelt eristatavad ja osake vabastab lenduvaid ühendeid aeglaselt ja pidevalt pärast „tilgastumist“ ilma märgatava rebenemiseta. See

põhjustab suurte mullide teket, mis viib suuremate osakeste tekkeni. Kõrgendatud rõhul ei saa osake rebeneda, kuna sisemine rõhk osakese sees ei luba lenduvatel ühendite järsult vabaneda (Cetin *et al.* 2004).

1.2.4 Veehoiuvõime

Biosöel on nii hüdrofoobsed (vett tõrjuvad) kui ka hüdrofiilsed (vett ligi tõmbavad) omadused. Värskest toodetud biosüsi on hüdrofoobsete omadustega, kuid mulla või muu Hüdrofoobsuse aste suureneb tootmistemperatuuri tõustes (Al-Wabel *et al.* 2013). Biosüsi muudab lisaks mulla veehoiuvõimele ka mullavee füüsikalist asukohta mullamaatriksis. See viib protsessini, kus biosöe väiksemad poorid täituvad veega kõige esmalt ja jäävad kõige kauem veega täidetuks. Mullaga pikemalt kontaktis olles täituvad veega vaikselt ka biosöe makropoorid. Makropoorides olev vesi on mikroorganismidele omastav (Lehmann *et al.* 2003; Krull *et al.* 2004). Biosüsi soodustab ka agregaatide mullas tekke suurenemist, mis omakorda parandavad mulla orgaanilise aine, polümeeride, mineraalide ja mikroobse aktiivsuse omavahelisi suhteid, tõstes seeläbi ka veehoiuvõimet (Verheijen *et al.* 2010). Tryson (1948) leidis oma uuringus, et mullas, mille mahust 45% moodustas biosüsi suurenes veehoiuvõime 18%, selline osakaal aitaks juba oluliselt vähendada niisutuse vajadust.

1.2.5 O/Corg ja H/Corg suhe

Biosöe kõige olulisemat omadust, vastupidavust keskkonnatingimustele, hinnatakse H/Corg ning O/Corg suhete alusel (EBC 2012). Need iseloomustavad ka karboneerumisastet (Sohi *et al.* 2009). Euroopa biosöe sertifikaadis on määratletud, et H/Corg suhe võib olla maksimaalselt 0,7 ja O/Corg suhe peab jääma alla 0,4, et defineerida ainet kui biosütt (EBC 2012)

1.2.6 Tuhasisaldus

Biosöe tuhki sisaldab peamiselt anorgaanilisi ja orgaanilisi ühendeid (Verheijen *et al.* 2010). Tuhkus sõltub eelkõige tooraine mineraalainete sisaldusest. Biosöe tuhka seotakse tooraines sisalduvad mineraalained. Nende kontsentratsioon temperatuuri kasvades tavaliselt suureneb, kuna vesiniku, hapniku ja labiilse süsiniku hulk kahaneb (Keiluweit *et al.* 2010). Mineraalaineterikastest materjalidest nagu sõnnik, reoveemuda, hein ja põhk toodetud biosüsi sisaldab rohkem tuhka. Väiksem tuhasisaldus on puidust toodetud biosöel, jäädes tavaliselt alla 2% (EBC 2012). Pürolüüsi käigus temperatuuri tõustes 300 °C–lt 800 °C–ni suureneb

tuha sisaldus 0,7%–1,2% (Sohi *et al.* 2009). Suur tuhasisaldus võib põhjustada biomassi mittetäielikku söestumist, sulgedes osakeste sisemisi poore ja takistades kuumuse sinna jõudmist (Enders *et al.* 2012). Tehtud uuringute põhjal on võimalik väita, et kuigi biosüsi püsib mullas eriliste muundusteta tuhandeid aastaid, siis selles sisalduv tuhk leostub mõne aastaga mullast välja, alludes tuule- ja vee-erosioonile (Barrow 2011). Biosöe tuhk sisaldab kaaliumit, fosforit ja teisi tähtsaid toitaineid, mis on olulised taimekasvu toetajad.

1.2.7 Pinnakeemia

Pinnakeemia on üks omadustest, mis mõjutab biosöe adsorptsiooni omadusi. Tavaliselt biosöe pinnakeemia all peetakse silmas pinnal paiknevaid funktsionaalrühmasid, nagu näiteks esterrühmad (COOR), hüdroksüülrühmad (ROH) ja aldehüüdid (RCHO), ketoonrühmad (RCOR') jne ja nende omavahelist vahekorda. Rühmade erinevate omaduste tõttu, kus ühed võivad käituda elektronide aktseptoritena ja teised doonoritena, võib biosöe pind olla kohati happeliste ja teisel aluseliste omadustega (Verheijen *et al.* 2010).

1.2.8 Katioonide neelamismahtuvus

Mulla katioonide neelamismahtuvus iseloomustab selle võimet säilitada toitaineid taimedele kättesaadavas vormis ja seeläbi minimaliseerides leostumise kadusid ning tõstes mullaviljakust (Cheng *et al.* 2006). Kolloidide kasvamisel neelamismahtuvus suureneb (Cetin *et al.* 2004). Mulla mineraalse osa katioonide neelamismahtuvus on 2–3 korda väiksem kui orgaanilisel osal. Tavaline katioonvahetusvõime mulla osakestel on alla 5 cmol/kg, liival alla 10 cmol/kg, oksiididel alla 15 cmol/kg, kaoliniidil alla 150 cmol/kg, smektiididel alla 250 cmol/kg. Biosöel on see 490 cmol/kg (Radlein *et al.* 1996; Brady and Weil 2008).

Mida suurem on pH, seda suurem on neelamismahtuvus. Värskest toodetud biosöel on katioonide neelamismahtuvus tavaliselt väike, suurenedes aastatega mullas oksüdeerumise tagajärjel funktsionaalrühmade tekkega (Lehmann *et al.* 2006).

Biosöe keemiline struktuur on aromaatne, kuid negatiivse laengu tõttu biosöe osakeste pinnal on võimalus funktsionaalgruppide moodustumiseks (Enders *et al.* 2012; Keiluweit *et al.* 2010; McBeath *et al.* 2014). Karboksüülrühmade moodustumine võib olla peamine põhjus kõrge katioonide neelamismahtuvuses (Glaser *et al.* 2003). See võib olla põhjustatud peamiselt kahest protsessist: 1) kõrgelt oksüdeeritud orgaanilise aine adsorptsioonist biosöe osakeste pinnale pärast mullaga segunemist või 2) pinna oksüdatsioonist biosöe enda osakeste poolt

(Lehmann *et al.* 2006). Tänu kõrgele katioonide neelamismahtuvusele saab biosütt kasutada adsorbendina nagu aktiivsütki (Basnet 2015).

1.2.9 pH

Tootmistemperatuuri kasvades muutub pH järjest aluseliseks. Näiteks temperatuuril 310 °C toodetud söel on pH-ks mõõdetud 7,6, samas 850 °C juures toodetud söel jääb pH näit 9,7 juurde (Sohi *et al.* 2009). Biosöe pH on pigem aluseline või siis nõrgalt happeline, vahemikus 6,5–8,5 (EBC 2012).

1.2.10 Lenduvate ühendite sisaldus

Biosöe lenduvateks süsinikühenditeks nimetatakse aineid, mis eralduvad absoluutkuiva söe kuumutamise korral 950 °C juures 6 minuti vältel (Bruun *et al.* 2012). Peamisteks lenduvateks ühenditeks biosöe puhul on süsinik, lämmastik, vesinik ja hapnik (Novak *et al.* 2009). Tavaliselt jääb nende sisaldus biosöes 0–40% vahemikku (Verheijen *et al.* 2010). Lenduvad ühendid on mikroorganismidele hästi omastatavad ja seega olulised toitained. Biosöe lenduvate süsinikühendite sisaldus on suurem madalatel tootmistemperatuuridel ja juhul kui biomassi kuumutatakse kõrge temperatuuri juures väga lühikese aja vältel, mil ei toimu täielikku söestumist. Biosüsi, mille koostises on palju lenduvaid süsinikühendeid, kuid vähe lämmastikühendeid, põhjustab mullas lämmastiku immobilisatsiooni, mõjutades seeläbi mikroorganismide ja taimede kasvu ning arengut (Sohi *et al.* 2009).

1.3 Biosöe tootmine

Biosöe peamiseks tootmisviisiks on termokeemiline lagundamine ehk pürolüüs ja gaasistamine. Nende protsesside tulemusena saadakse kolm põhilist produkti: biosüsi, sünteetiline gaas ja bioõli (Verheijen *et al.* 2010). Bioõli ja sünteetilist gaasi kasutatakse elektri ja sooja tootmiseks (Sohi *et al.* 2009). Protsessi erinevatest parameetritest nagu rõhk, viibeag ja temperatuur, sõltub lõpp-produktide osakaal (Tabel 1).

Pürolüüs erineb teistest tootmisviisidest oma protsessitingimuste poolest. Näiteks põletamine on orgaanilise aine muutmine tuhaks tule juuresolekul, kus allesjääva süsiniku osakaal on ebaoluline.

Pürolüüsil on mitu eelist võrreldes teiste bioenergia tootmisviisidega. Esiteks seotakse kuni 50% tooraine süsinikust biosöe koostisesse stabiilse süsinikuna. Teiseks vähendab biosöe kasutamine mullalisandina kasvuhoonegaaside emissiooni põllumajanduses (Lehmann 2007). Biosüsi aitab eemaldada atmosfäärist CO₂, läbi selle, et taimed omastavad CO₂ fotosünteesi käigus ja hiljem need taimed muundatakse pürolüüsi käigus biosöeks, mis mulda viimisel seob süsinikku (Swift 2001).

Pürolüüsi protsesse, mis kõik erinevad reaktsioonikiirus, viibeaja ja protsessi temperatuuri poolest on erinevaid: aeglane, kiire, „*flash*“, ja „*intermediate*“ pürolüüs (Sohi *et al.* 2009). Need parameetrid mõjutavad nii biosöe kvaliteeti kui ka protsessi käigus saadavad söe kogust. Uurimustest on selgunud, et kõrgemal tootmistemperatuuril tekib vähem biosütt ja rohkem sünteetilist gaasi või bioõli, olenevalt protsessi optimeerimisest (Tabel 1). Pürolüüsi kõiki protsesse iseloomustab hapniku osaline või täielik puudumine (EBC 2012). Antud töös tutvustatakse lähemalt aeglast ja kiiret pürolüüsi ning gaasistamist.

Tabel 1. Pürolüüsi protsessi peamiste saagiste tekke osakaalud erinevates pürolüüsitehnoloogiates (Sohi *et al.* 2009)

Protsess	Bio-õli	Biosüsi	Süntetiline gaas
Kiire pürolüüs (500–900 °C)	75% (25% vett)	12%	13%
Aeglane pürolüüs (450–600 °C)	30% (70% vett)	35%	35%
Gaasistamine (>1000 °C)	5% tõrva, 5% vett	10%	80%

1.3.1 Aeglane pürolüüs

Aeglane pürolüüs on biomassi termiline lagundamine, kus temperatuuri tõstetakse aeglaselt ja lõpp-temperatuur jääb tavaliselt 400–600 °C vahele. Protsess toimub hapnikuvabades tingimustes (Sohi *et al.* 2009). Protsessi käigus viiakse eelnevalt kuivatatud tooraine ahju, kus seda kuumutatakse ühtlaselt pikema aja vältel (tunnid kuni ööpäevad). Aeglase pürolüüsi läbiviimiseks saab kasutada nii utmis- kui ka põletusahjusid. Kaasaegne pürolüüs viiakse läbi pidevreaktoris, näiteks trummelreaktoris, pöördpõletusahjudes või kruvi pürolüsaatorides (Brown 2009).

Peamised aeglase pürolüüsi omadused on: 1) viibeaeg rohkem kui 5 sekundit, pigem minutid ja tunnid kuni ööpäevad; 2) madalad reaktori temperatuurid; 3) atmosfäärne protsessi rõhk; 4) aeglane temperatuuritõus (kuni 2 °C sekundis) ning 5) pürolüüsi saaduste lühike jahtumisaeg (EBC 2012). Aeglase pürolüüsi lõpptemperatuur mõjutab biosöe eripinda ja poorisuuruste jaotust ning need on tavaliselt seotud eriliste adsorbeerivate omadustega (Ender *et al.* 2012). Aeglase pürolüüsi käigus moodustuvate biosöe, bioõli ja sünteetilise gaasi kogused (Tabel 1) on enam vähem võrdsed, kuna põlemiskiirus protsessi vältel on aeglane, mis omakorda toetab teisejärgulisi ekstensiivseid reaktsioone biosöe osakestega. Gaasi ja auru faasis viiakse läbi kondenseerumine (EBC 2012).

Viimase aastakümne teadusartiklites ei loeta aeglast pürolüüsi enam kõige ökonoomsemaks biosöe tootmisviisiks, kuna tekkiv sünteetiline gaas ja bioõli kogus on väike, olenemata suurest biosöe saagikusest. Põhjus seisneb selles, et sünteetilist gaasi saab põletada sooja- või elektritootmise eesmärgil (gaasi- või auruturbiinis) ning bioõlist saab toota nii energiat, kui kasutada seda kütuseõlina fossiilsetest kütustest saadava õli asemel (Sohi *et al.* 2009). Seeläbi aitab õigesti optimeeritud pürolüüsi protsess suurendada bioenergia sektori osakaalu ja lisandväärtusena tekib protsessi käigus optimaalselt kasutatav jääde (biosüsi) (Bruun *et al.* 2012)

1.3.2 Kiire pürolüüs

Kiire pürolüüsi tehnoloogia on veidi keerulisem kui aeglase pürolüüsi oma, kuid tegemist on samamoodi pidev-voolulise süsteemiga. Kiiret pürolüüsi optimeeritakse bioõli tootmise eesmärgil (Bruun *et al.* 2012). Biosüsi on selles protsessis pigem kõrvalsaadusteks (Tabel 1). Protsessis käigus viiakse peeneteraline orgaaniline aine eelsoojendatud rektorisse, kus seda kuumutatakse väga kõrgetel temperatuuridel (500–900 °C) mõne sekundi jooksul. Reaktori kuumutamise kiirus lõpptemperatuurini on tavaliselt 0,5–1 sekund (Enders *et al.* 2012). Väga äkiline tooraine kuumutamine viib suurema bioõli tekkeni, mistõttu algselt arendatigi kiire pürolüüsi protsessi vedela biokütuse tootmiseks (Sohi *et al.* 2009). Kiire soojustulekande soodustamiseks peenestatakse biomassi enne kuumutamist (osakeste suuruseni <2 mm) ning kuivatatakse niiskusesisalduseni 10% (Lehmann *et al.* 2009).

Protsessi käigus tekkinud sünteetiline gaas jahutatakse kiiresti maha. Jahutamise tulemusena sünteetilises gaasis olevad õliosakesed kondenseeruvad ja saadaksegi soovitud bioõli. Osa pürolüüsi protsessi käigus eralduvast sünteetilisest gaasist kasutatakse süsteemis sooja tootmiseks. Bioõli, mis kiire pürolüüsi tulemusena saadakse on madala kvaliteediga ning seetõttu ei sobi kasutamiseks transpordikütusena isegi peale rafineerimist. Pigem kasutatakse seda kütuseõli asendajana. Eelis teiste kütuseõlide ees on küllaltki madalad SO_x (vääveloksiidide) ja NO_x (lämmastikoksiidide) emissioonid tänu tootmisprotsessile (Bridgewater 2003; Sohi *et al.* 2009).

Lühikese viibeaja tulemusena võib protsessi käigus kuumuse edasikandumine biomassi osakeste sisemusse olla limiteeritud. See omakorda põhjustab ebaühtlase karboniseerumise, kus välimine osakese pind on täielikult söestunud ja sisemine osa ainult kergelt „rõstitud“. Seetõttu domineerivad biosöe sisemuses pigem polaarsed ja afiinsed funktsionaalrühmad, mitte aromaatsed struktuurid. Osalise karboniseerumise ja vähese aromaatses süsiniku

olemasolu tõttu allub kiirel pürolüüsil toodetud süsi kergesti lagundamisele (Keiluweit *et al.* 2010; Zimmermann 2010; Bruun *et al.* 2012).

Kiire pürolüüsi käigus toodetud biosütt tavaliselt otse mullale ei lisata, kuna võrreldes aeglase pürolüüsi käigus toodetud biosöed on sellel erinevad füüsikalised–keemilised omadused, mis mõjutavad tema käitumist mullas (Brewer *et al.* 2009; Brown 2009). Mittetäielikult pürolüseeritud biomass võib mullas põhjustada lämmastiku immobilisatsiooni. Sellisel juhul ei ole lämmastik mikroorganismidele enam kättesaadav, kuid on samas väga vajalik nende arenguks ja kasvuks (Laird *et al.* 2009; Brewer *et al.* 2009). Lämmastikku immobilisatsiooni põhjus seisneb selles, et mittetäielikul söestumisel jääb biosöe koostisesse palju mikroorganismidele kergesti omastatavat süsinikku, millega väheneb biosöe süsiniku sidumisvõime ja mullast seotakse süsiniku asemel lämmastik (Bruun *et al.* 2012). Seetõttu lisatakse kiire pürolüüsi käigus toodetud biosütt tavaliselt enne mulda viimist mõnele orgaanilisele ainele, näiteks kompostiga ja lastakse seista mõnda aega (Sohi *et al.* 2009; Verheijen *et al.* 2010).

1.3.3 Gaasistamine

Termiline gaasistamine on protsess, mille käigus süsinikku sisaldav tooraine muudetakse kõrge temperatuuri ja kontrollitud hapnikusisalduse tingimustes süsinikmonooksiidi (CO) ja vesiniku auruks. Protsessi rõhk võib teinekord olla küllalt kõrge, jäädes 15–50 bari vahele (Bridgwater 2003). Temperatuur ulatub tavaliselt üle 1000 °C. Protsessi viibeaeg on tavaliselt mitu tundi. Kuna gaasistamise protsess on maksimaliseeritud sünteetilise gaasi tootmisele, siis jäägina tekkiv biosöe kogus selles on madal, moodustades kogusaagist vaid kuni 5% (Tabel 1). Gaasistamise käigus tekkinud söel on pürolüüsis toodetud biosöega võrreldes erinevad füüsikalised ja keemilised omadused, näiteks pooride suurus ning eripind, tuha- ja aromaatses süsiniku sisaldus (Brewer *et al.* 2009). Kuna protsessis kasutatakse märgatavalt kõrgemat temperatuuri, on tekkinud biosöes enamus süsinikust aromaatses struktuuriga ehk stabiilne. Lenduvate ühendite sisaldus biosöes on märgatavalt väiksem madalamatel temperatuuridel pürolüüsi käigus toodetud sütel, mistõttu gaasistamisel toodetud süsi ei allu nii hästi lagundamisele (Ender *et al.* 2012; McBeath *et al.* 2014). Samas on leitud, et sellise söe kütteväärtus on väga kõrge, mistõttu sobib see tehnoloogia hästi näiteks aktiivsöe tootmiseks. Uuringute käigus on selgunud, et gaasistamise käigus toodetud biosüsi sobib ballastaineks aeglaselt lahustuvate väetiste tootmisel, mille abil saab siduda toiteelemente (Sohi *et al.* 2009).

1.4 Biosöe toorained

Biosütt saab toota kõiksugusest biomassist. Peamised toorained, mida biosöe tootmiseks kasutatakse on hakkepuuit, puitpelletid, puukoor, põllukultuuride jäägid (kõrred, riisikestad, päklikoored), rohtsed jäätmed, orgaanilised jäätmed (nt sõnnik: kanasõnnik, piimafarmide sõnnik), reoveesete ja paberitööstuse muda (Enders *et al.* 2012; Sohi *et al.* 2009).

1.5 Sõnnik ja läga ning nende kasutamine

Sõnnik on loomne väljaheide, mis sisaldab uriini ja rooja. Sõnnikumassile on lisandunud ka lauda allapanu, söödajäägid ja vesi. Sõltuvalt allapanu kogusest ja pidamistehnoloogiast eristatakse tahesõnnikut, poolvedelat ja vedelsõnnikut. Tahesõnnik jaguneb vastavalt säilitamise ajale ja säilitustingimustele värskeks ja kompostitud sõnnikuks (Kaasik jt. 2013).

Läga ehk vedelsõnnik on tahesõnniku segu uriini ja pesuveega. Läga kogumiseks kasutatakse spetsiaalseid renne, kust see liigub mahutitesse (Normak jt. 2009).

Sõnnikul ja lägal on tänapäeval kaks peamist kasutusvaldkonda: otse väetisena põldudel või esmalt biogaasi tootmine ning järgnevalt lõpp-produktina tekkiva kääritusjäägi kasutamine väetisena põllumajanduses (Pitk 2014).

1.6 Kääritusjääk ehk digestaat

Digestaat ehk kääritusjääk on anaeroobsel kääritamisel tekkiv produkt, mille koostises on anorgaanilisi ühendeid, mikroobset biomassi ja pooleldi lagunenu orgaanilist ainet. Mõnikord peab kääritusjääki peale kääritamist töötleva, veendumaks selle ohutuses ja saaste puudumises (Banks *et al.* 2011). Digestaati saab kasutada põllumaade väetamisel, kuna see on taimedele kergemini omastatav kui sõnnik, sest sisaldab mineraalsel kujul toitaineid (Pitk 2014).

Kääritusjäägi erinevused võrreldes tavalise vedelsõnnikuga on (Kaasik jt. 2013):

- Tänu lenduvate rasvhapete lagundamisele haiseb kääritusjääk oluliselt vähem kui töötlemata vedelsõnnik
- Orgaaniline lämmastik muutetakse $\text{NH}_4\text{-N}$ -ks ning taimed omastavad seda kergemini
- Kääritusjäägis on tänu anaeroobsele kääritamisele oluliselt vähenenud patogeenide ja umbrohuseemnete sisaldus
- CH_4 emissioon kääritusjäägi hoiustamisel on väiksem kui töötlemata läga hoiustamisel
- Enamus mikro- ja makrotoitainetest on kääritusjäägis stabiilsed ning nende sisaldus kooskääritamisel summeerub

1.7 Anaeroobne kääritamine

Anaeroobne käärimine on looduses laialt levinud mikroorganismide poolt läbi viidav hapnikuvaestes tingimustes toimuv protsess. Selle tulemusena tekib gaasisegu, mis sisaldab peamiselt CH_4 ja CO_2 . Protsess on tähtis osa globaalsest orgaanilise aine mineraliseerumise tsüklist (Pitk 2014). Looduses toimub anaeroobne käärimine väga laiades keskkonnatingimustes (psührofiilsetest temperatuuri tingimustest kuni termofiilseteni, pH vahemikus 4–10) ning laia valiku orgaanilise ainega (Angelidaki *et al.* 2011).

Anaeroobne kääritamine on eesmärgipäraselt üles ehitatud protsess, milles on loodud anaeroobseks käärimiseks sobilikud tingimused. Seda kasutatakse alates 20. sajandi algusest kõige enam reovee ja biojätmete stabiliseerimiseks ning on tänapäeval väga arenev valdkond (Amani *et al.* 2010). Anaeroobne kääritamine ei ole mitte ainult biogaasi tootmise eesmärgil arendatud protsess, vaid pigem võimalus töödelda orgaanilisi jäätmeid, näiteks haisust vabanemise, patogeenide hävitamise ja toitainete nagu lämmastik ja fosfor taimedele omastatavuse suurendamise eesmärgil. Protsess aitab vähendada negatiivset keskkonnamõju ja tõsta biolagunevatejätmete kasutamise efektiivsust põldudel orgaanilise väetisena (Pitk 2014). Biogaasi tootmine aitab vähendada ka happelihkeid ja jäätmete mahtu (Chen *et al.* 2008; Chynoweth *et al.* 2001).

Biogaas, mis anaeroobsel kääritamisel tekib, on energiaallikas ja aitab vähendada antropogeenset kasvuhoonegaaside emissiooni, kui seda kasutatakse fossiilsete kütuste asemel (Weiland 2010; Amani *et al.* 2010; Plugge *et al.* 2010). Biogaas sisaldab 45–75% CH_4 , 25–55% CO_2 . Sõltuvalt tooraine koostisest võib esineda sisaldada ka H_2S (väävelvesinikku), gaasilist lämmastikku, NH_3 , hapnikku, vesinikku, H_2O (veeauru) ja siloksaane, mis tuleb eemaldada enne gaasi energia tootmiseks kasutamist (Normak jt. 2009).

Anaeroobse kääritamise protsessi tulemusena jääb suures mahus alles ka käärituse läbinud mass ehk kääritusjääk, mida saab kasutada põldudel orgaanilise väetisena mulla omaduste parandamiseks. See aitab vähendada mineraalväetiste kasutamist põllumajanduses (Demirel and Scherer 2008).

Anaeroobse kääritamise protsess jagatakse tinglikult neljaks etapiks (Joonis 1): hüdroolüüs, atsidogenees (hapete moodustumise etapp), atsetogenees ja metanogenees (Gerardi 2003; Angelidaki *et al.* 2011). Biogaasi teke anaeroobses kääritamiseks on kompleksne mikrobioloogiline protsess, mis nõuab mitmete eri mikroorganismigruppide kombineeritud tegutsemist (Gerardi 2003). Kogu anaeroobne kääritamine on seotud nende

mikroorganismidega, mis on juba algselt tooraines olemas ja vastavalt nende võimekusele ja neile sobivatele tingimustele tuleb protsessi ka optimeerida. Kõik bakterid on fakultatiivsed anaeroobid või ranged anaeroobid (Demirel and Scherer 2008). Nagu eelpool mainitud, jaguneb protsess neljaks etapiks (Joonis 1). Protsess kulgeb järgnevalt: esimesed kääritajabakterid (hüdrolüütilised bakterid) hüdrolüüsivad (depolümeriseerivad) polümeere nagu proteiinid, polüsahhariidid, nukleiinhapped ja lipiidid rakuväliste ensüümide kaudumonomeerideks (aminohapeteks, suhkruteks, püriinideks, pürimediinideks ja pikaahelalisteks rasvhapeteks). Monomeerid on võimelised sisenema mikroorganismide rakku, kus neid rakusiseste ensüümide kaudu edasi lagundatakse (Gerardi 2003). Hüdrolüüs määrab ära anaeroobse käärimise efektiivsuse ja kiiruse, olles seega üks tähtsamaid etappe sellest protsessist (Normak jt. 2009; Pitk 2014).

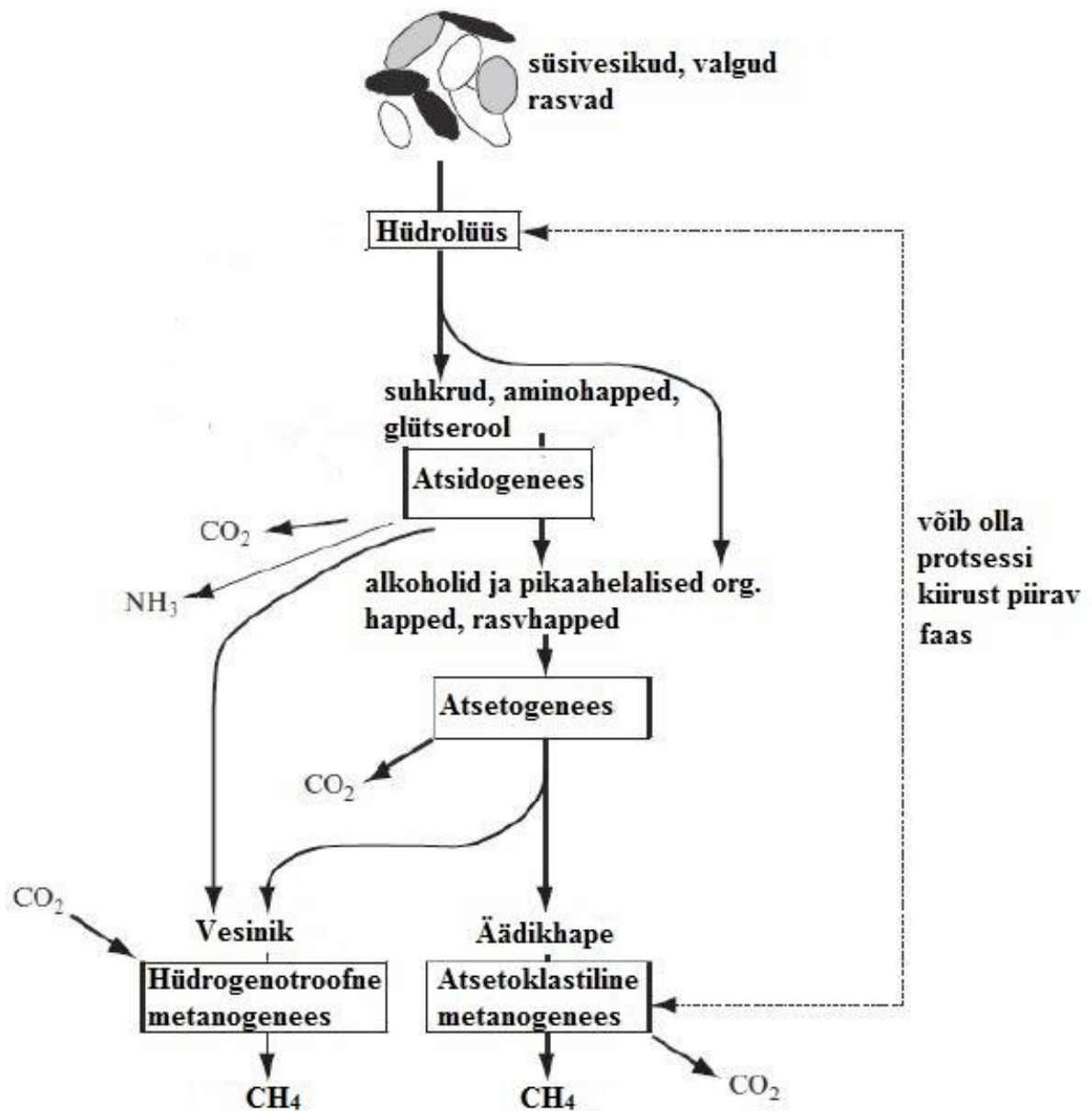
Samad mikroorganismide grupid lagundavad edasi rakusiseste ensüümide abil atsidogeneesi protsessis monomeere redutseeritud ühenditeks: alkoholideks, lühikese ahelalisteks rasvhapeteks, orgaanilisteks hapeteks ja teatud aromaateks ning vesinikuks ja CO₂-ks. Redutseeritud ühendid oksüdeeritakse atsetogeneesis edasi atsetaadiks, vesinikuks ja CO₂-ks sekundaarsete kääritajabakterite poolt, mis muundatakse edasi metanogeenide bakterite poolt CH₄-ks. CH₄ moodustumiseks on kolm võimalus: 1) atsetoklastiline metanogeen, kus lõhustatakse atsetaati CH₄ saamise eesmärgil; 2) hüdrotroofne metanogeen, mille käigus vesinik ja CO₂ muudetakse CH₄ ning 3) metülotroofne metanogeen, kus metüleeritud süsinikühendid (C1) (metanool, metüülamiin, metüülmerkaptoprotopionaat, dimetüülsulfiid ja teised) muudetakse CH₄ (Hattori 2008; Lyberator and Pullammanappallil 2010; Plugge *et al.* 2010). Atsetaadi lagundamiseks on kaks erinevat viisi: 1) otsene atsetaadi lõhustamine atsetoklastiliste metanogeenide poolt või 2) atsetaadi oksüdeerimine (Zinder and Koch 1984; de Vrieze *et al.* 2012; Lü *et al.* 2013). Hüdrotroofne ja atsetoklastiline metanogeen on arvatavasti võtmeprotsessid anaeroobsest kääritamisest, kuna nende protsesside inhibeerumisel jääb kääritamisprotsess pidama atsidogeneesi (Pitk 2014). Tegelikult toimuvad atsetogeneesi ja metanogeneesi samaaegselt (Normak jt. 2009).

Metanogeen on anaeroobse lagunemise protsessist kõige aeglasem etapp ja seda mõjutavad väga mitmed erinevad faktorid nagu pH (kõige optimaalsem 7–8), tooraine koostis ja lisamishulk, tooraine lisamise kiirus, temperatuur jne (Karakashev *et al.* 2005).

Anaeroobseid kääritamise ehk niinimetatud biogaasijaamu on Eestis erinevaid. Näiteks biogaasijaamad, mis baseeruvad ainult põllumajanduslikel jäätmetel ehk põllumajanduslikud biogaasijaamad, kuid on ka mitme tooraine kooskääritamise jaamu. Lisaks veel reoveemuda kääritid. Kooskääritamisel, lägale ning sõnnikule põllumajandusjäätmete,

toiduainetetööstuste jäätmete ja muu biomassi lisamisel, tõuseb biogaasi toodang mahuühiku kohta (Pitk 2014).

Biogaasi saagikus ja koostis ning kvaliteet sõltuvad toorainest. Näiteks on võimalik proteiinist toota $496 \text{ m}^3/\text{t CH}_4$, rasvast $1014 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t}$ ja süsivesinikest $425 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{t}$ (Normak jt. 2009).



Joonis 1. Orgaanilise aine lagunemisetapid anaeroobses keskkonnas (Angelidaki *et al.* 2011 põhjal)

2. MATERJAL JA METOODIKA

Selgitamaks eri biosüte mõju CH_4 toodangule anaeroobses kääritamises viidi läbi laboratoorsed BMP (biometaani potentsiaali) katsed (Angelidaki *et al.* 2011). Eelnevalt kogutud inokulumile lisati erinevates kogustes biosütt. Katsed teostati kõigi süte puhul S/I (substraadi inokulumu orgaanilise aine) omavahelise suhte alusel, suheteks valiti 0,25 ja 0,5. Enne katsete käivitamist määrati inokulumu ja biosöe kuivaine ja lenduvaine protsendid, mille alusel arvutati süte kogused katsetes. Kuivaine protsendi määramiseks mõõdeti kasutatud inokulumu koguse mass enne ja pärast ahjus $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures 24 tunni vältel kuumutamist. Lenduvaine määramiseks kuumutati pärast kuivaine arvutamist alles jäänud massi veel omakorda 4 tundi temperatuuril $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kõikidest sütest määrati ka erinevad keemilised ja füüsikalised näitajad. Biosöe A katseteks vajalikud parameetrid ja katse ise viidid läbi Eesti Maaülikooli Bio- ja Keskkonnakeemia laboris, katsed teiste biosütega teostati Tallinna Tehnikaülikooli Biotehnoloogia laboris.

Biosöega A teostatud BMP katsetes kasutati inokulumina kääritusjääki, mis pärines põllumajanduslikust biogaasijaamast. Teiste biosütega teostatud katsetes kasutati inokulumina reoveepuhasti aktiivmuda ja toorsette kääritamisel järele jäävat kääritusjääki.

Kõikide biosüte CH_4 toodangu määramiseks kasutati BMP katseid. Katsed viidi läbi 500 ml (biosüsi A) ja 100 ml (biosöed B, C, D) pudelites, kuhu pandi vastavalt S/I suhte (0,25 ja 0,5) alusel teatud kogus inokulumu ja biosütt (Tabel 2). Kogumaht pudelis biosöega A katsetes oli 200 grammi, teiste biosütega katsete puhul 50 grammi. Kõik katsed teostati kolmes korduses. Kontrollkatsena kasutati puhast inokulumu, samuti kolmes korduses. Pärast inokulumu ja biosöe lisamist lasti pudelid läbi gaasilise lämmastikuga 2 minuti vältel, et tekiks hermeetiline ja hapnikuvaba keskkond. Pudelid suleti tihedalt kummikorgiga, mis omakorda kinnitati metallrõngast korgiga. Seejärel asetati pudelid $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ juurde pimedasse kappi. Katsed kestsid kokku 35 päeva.

Katsetes tekkinud gaasikogust gaaskromatograafia mõõdeti katsete 2, 7, 14, 23, 30 ja 35 päeval. Selleks torgati peenike nõel läbi kummikorgi pudelisse, mille teine ots oli vooliku kaudu ühenduses gaaskromatograafia. Pudeleid loksutati nii katsete vahepeal kui ka enne mõõtmist, et vedelast faasist vabaneksid gaasimullid ja saadud tulemus oleks täpsem. Enne ja pärast gaasikoguse määramist mõõdeti pudelitest ka rõhku. Gaaskromatograafist saadi CH_4 protsent pudelis ja gaasi moolide kogus arvutati ideaalse gaasioleku võrrandiga:

$$pV = nRT.$$

Magistritöö raames teostati ka $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorptsioonikatsed. Selleks võeti 50 ml inokulumi, millele segati hulka biosütt vastavalt kogustes 1, 2 ja 5 grammi. Seejärel segati proovi 5 minuti vältel magnetsegajaga. Pärast segamist tsentrifuugiti proovi 5 minutit 10000 rpm ja hiljem filtreeriti. Filtraadist tehti 25 kordne lahjendus kõikide proovide puhul, kuna varasemate mõõtmiste põhjal oli teada, et vastasel korral ei mahuks näit määramispiiridesse. Lahjendusest mõõdeti 0,10 ml lahust $\text{NH}_4\text{-N}$ määramiseks kasutatavatesse kuvettidesse (Hack Lange LCK 303) ja lasti reageerida reagentiga 15 minutit. Pärast seda määrati $\text{NH}_4\text{-N}$ näit spektrofotomeetriga.

Enne katsete käivitamist ja pärast katsete lõpetamist mõõdeti segust pH (Metler Toledo pH-meetriga). Andmed analüüsiti kasutades Microsoft Excelit.

Tabel 2. Katsetes kasutatud biosüte tootmistehnoloogia parameetrid

Parameeter	Ühik	Biosüsi A	Biosüsi B	Biosüsi C	Biosüsi D
Tooraine	-	Metsanduse jäägid	Lehtpuu (lepp, haab)	Metsanduse jäägid, puit	Hakkepuit
Tehnoloogia nimetus	-	kiire pürolüüs	aeglane pürolüüs	gaasistamine	gaasistamine
Tootmis-temperatuur	°C	500	450	1100	1100– 1400
Viibeaeg	tund	1–2 sekundit	12 tundi	2,5–4 tundi	3–5 tundi

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Biosöe lisamise mõju biogaasi toodangule anaeroobse kääritamise protsessi käigus

BMP katsetes kasutatud biosöe ja inokulumide kogused on toodud tabelis 3.

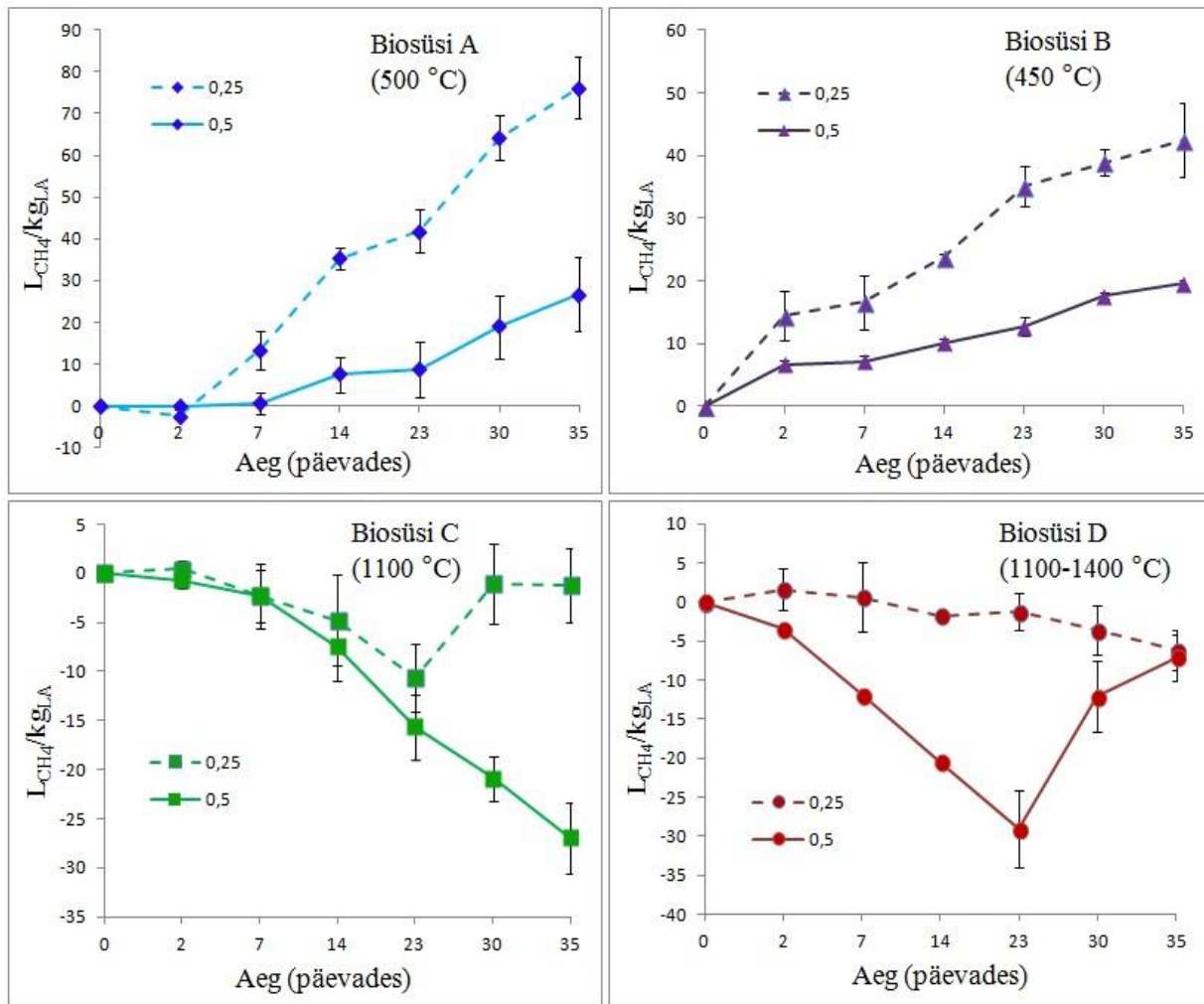
Tabel 3. BMP katsetes kasutatud biosüte ja inokulumide kogused

Biosüsi	S/I	Lisatud söe mass (g)	Inokulumi mass (g)
A (500 °C)	0,25	1,70	199,14
	0,5	3,40	196,60
B (450 °C)	0,25	0,21	49,79
	0,5	0,41	49,59
C (1100 °C)	0,25	0,21	49,79
	0,5	0,41	49,59
D (1100-1400 °C)	0,25	0,21	49,79
	0,5	0,41	49,59

Biosöe omadusi mõjutavad nii tootmistehnoloogia tingimused kui ka tooraine valik (Enders *et al.* 2012; Manya 2012; Keiluweit *et al.* 2010). Magistritöö katsetes kasutatud biosüte toorained olid samad, seega kõik erinevused biosüte vahel biogaasi toodangu ja $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorptsiooni mõjule tulenevad antud katsete puhul tootmistingimuste erisusest.

3.1.1 Biosöe koguse mõju CH₄ toodangule

Tootmistingimustest suurim erinevus antud töös kasutatud biosüte puhul oli tootmistemperatuur (vt materjal ja meetoodika peatükist). Joonisel 2 on esitatud BMP katses tekkinud CH₄ kogus kõigi nelja töös kasutatud biosöe kohta 35 päeva jooksul.



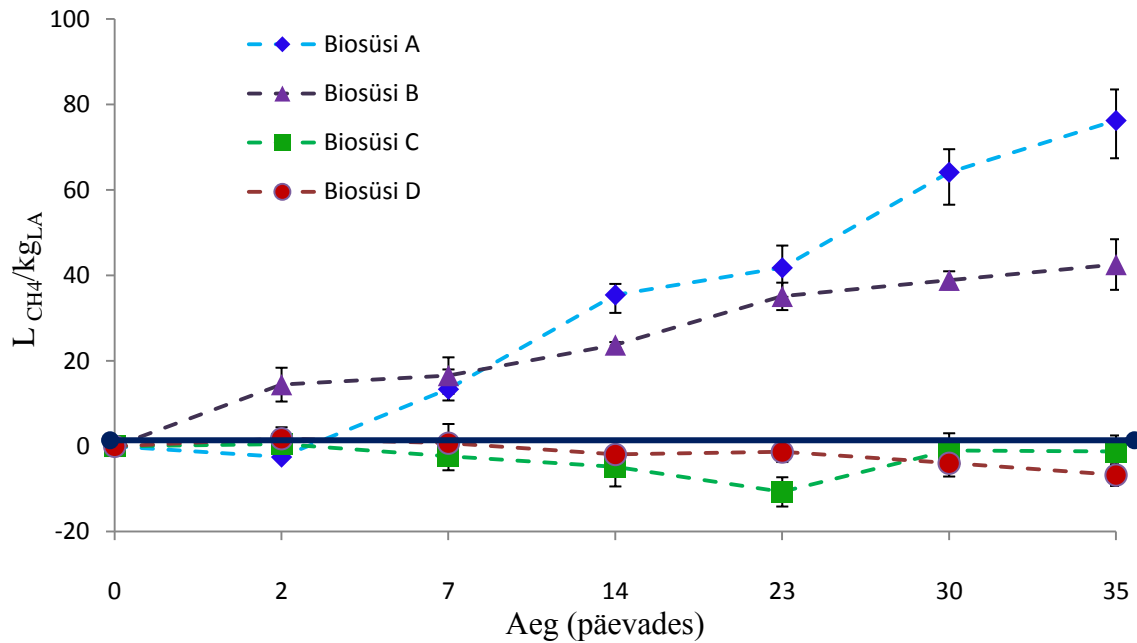
Joonis 2. Erinevate biosüte CH₄ toodang substraadi inokulumi suhte (S/I) 0,25 ja 0,5 korral liitrites kilogrammi lenduvaine (LA) kohta koos standardhälvega

Joonisel 2 kujutatakse tekkinud CH₄ ainult biosöe kohta, tulemustest on kontrollkatse CH₄ tulemused maha arvestatud. Kõigilt neljalt graafikult on näha, et S/I tõustes ehk biosöe massi suurenedes segus, väheneb tekkinud CH₄ kogus. Varasemalt teiste autorite poolt tehtud uuringutes on täheldatud samasugust korrelatsiooni biosöe massi hulga ja CH₄ toodangu (Shen *et al.* 2015; Hansen *et al.* 1998; Kizito *et al.* 2014). Madalamatel temperatuuridel toodetud biosüte, nagu antud töös söed A ja B, puhul on sellise korrelatsiooni põhjus osakeste kattumises ja seeläbi pooride sulgumises. Biosöe koguse lisandumisel on soodustatud suurte agregaatide teke biosöe ja kääritusjäägi osakeste vahel. Agregaatide moodustumise tagajärjel

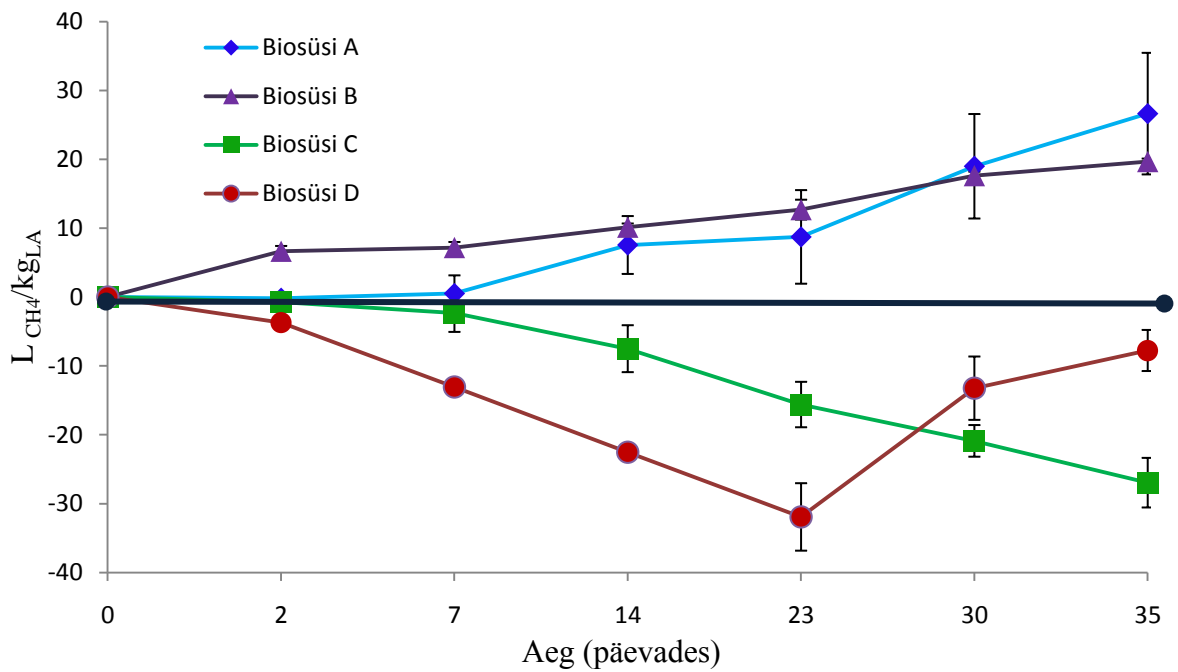
jäävad mõned osakesed kaetuks ning nende poorid sulguvad. See takistab mikroorganismide võimet lagundada biosöe osakestes sisalduvat kergest kättesaadavat süsinikku. Kõrgematel temperatuuridel toodetud biosüte puhul (antud töös söed C ja D) on CH₄ tekke vähenemine biosöe koguse suurenedes seotud aktiivpindade lisandumisega segusse. Seega tõuseb nii protsessi inhibeerivate ühendite kui ka orgaaniliste ühendite sidumine ja väheneb inokulumi orgaanika kättesaadavus anaeroobsele kooslusele ning suureneb protsessi inhibeeritus (Kizito *et al.* 2014; Deenik *et al.* 2010; Gundale and DeLuca 2007). Kumulatiivne CH₄ toodang biosöe A S/I suhte 0,25 korral oli 76,3 L_{CH4}/kg_{LA} ja S/I suhte 0,5 juures 26,7 L_{CH4}/kg_{LA}. Biosöe B korral oli samad väärtused vastavalt 42,6 L_{CH4}/kg_{LA} ja 19,7 L_{CH4}/kg_{LA}, C puhul vastavalt -1,3 L_{CH4}/kg_{LA} ja -26,9 L_{CH4}/kg_{LA} ja biosöe D puhul vastavalt -6,7 L_{CH4}/kg_{LA} ja -7,8 L_{CH4}/kg_{LA}. Seega vähenes tekkinud CH₄ kogus biosöe massi suurenedes kõigi süte puhul. Lisaks on kõigilt neljalt graafikult näha, et katseperioodi pikenedes kasvas kumulatiivselt tekkinud CH₄ kogus. Biosüte C ja D puhul graafikutel suured langused näitavad söe märkimisväärset inhibeerivat toimet, millest katse C puhul 35 päevaga taastumist ei toimunud. Küll aga on biosöega D katses langusele järgnev tõus märk koosluse adaptatsioonist inhibiatsiooni põhjustavate tingimustega.

3.1.2 Biosöe tootmistemperatuuri mõju CH₄ toodangule

Paremaks arusaamiseks biosüte tootmistehnoloogia mõjudest CH₄ toodangule on joonisel 3 kujutatud kõikide katsetes kasutatud kumulatiivsed CH₄ tootlikkused biosöe S/I suhtega 0,25 ja joonisel 4 vastavalt tekkinud CH₄ kogus S/I suhte 0,5 juures.



Joonis 3. CH₄ toodang erinevate süte puhul substraadi inokulumi suhtega (S/I) 0,25 liitrites kilogrammi lenduvaine (LA) kohta 35 päeva jooksul. Tumesinise joonega on kujutatud inokulumi, kuna antud tulemustest on see maha arvestatud on tema väärtus null



Joonis 4. CH₄ toodang erinevate süte puhul substraadi inokulumi suhtega (S/I) 0,5 liitrites kilogrammi lenduvaine (LA) kohta 35 päeva jooksul. Tumesinise joonega on kujutatud inokulumi, kuna antud tulemustest on see maha arvestatud on tema väärtus null

Jooniselt 3 ja jooniselt 4 on näha, et biosüte A ja B lisamisel suureneb CH₄ teke võrreldes kontrollkatsega (tumesinise joonega kujutatud) ning C ja D puhul väheneb.

Biosöed A ja B olid toodetud 500 °C ja 450 °C juures, samas kui C ja D tootmistemperatuurid olid 1100–1400 °C. Tootmistemperatuuride erisusest tulenebki CH₄ tekke erinevus. Käesoleva magistritöö raames tehtud katsetes suurendasid biosöed A ja B kääritusjäägi CH₄ toodangut S/I 0,25 korral vastavalt 1,27 ja 1,28 korda. Põhjus seisneb selles, et söed olid toodetud madalal temperatuuril. Madalamatel temperatuuridel toodetud söed ei läbi täielikku söestamisprotsessi, mistõttu nende osakestes sisaldub arvestataval määral funktsionaalrühmasid, mille koostises olev kergesti kättesaadav süsinik allub mikroobsele lagundamisele (Enders *et al.* 2012; Keiluweit *et al.* 2010). Temperatuuri tõustes aga suureneb korrapäraselt järjestatud aromaatses süsiniku struktuuri olemasolu, mis on vastupidav mikroobsele lagundamisele (Al-Wabel *et al.* 2013, Keiluweit *et al.* 2010, Man'ya 2012). See tähendab, et temperatuuri tõustes väheneb biosöes lenduvate ühendite, alifaatsete ja polaarsete rühmade sisaldus ning samaaegselt toimub rikastumine mittepolaarsete aromaatses rühmadega ja hüdrofoobsuse tõus (Chun *et al.* 2004; Rutherford *et al.* 2012). Näiteks on leitud, et temperatuuril 400–500 °C on biosöes domineeriv alifaatses süsiniku struktuur, samas kui temperatuuri tõustes üle 600 °C esinevad koostises peamiselt polükondenseeritud aromaatses süsinikühendid (Novak *et al.* 2009). Aromaatsuse kondenseerumine biosöes temperatuuri tõustes on tingitud progressiivsest dehüdratatsiooni ehk veetustumise, dekarbonülatsiooni (aldehüüdi lagunemine koos CO eraldumisega) ning dekarboksüülimise reaktsioonidest, mille tulemusena moodustuvad polükondenseeritud aromaatses struktuurid (Novak *et al.* 2009; McBeath *et al.* 2014).

Käesoleva magistritöö raames läbiviidud katsetes kasutatud biosütel oli erinev lenduvate ühendite ning kogusüsiniku sisaldus nagu näha tabelist 4

Tabel 4. Katsetes kasutatud biosüte füüsikaliste ja keemiliste analüüside tulemused

Parameeter	Ühik	Biosüsi A (500 °C)	Biosüsi B (450 °C)	Biosüsi C (1100 °C)	Biosüsi D (1100–1400 °C)
Niiskus	%	2,3	0,8	1	1
Kuivaine	%	97,6	99,2	99	99
Kogusüsinik	%	69,6	75,3	50	52,2
pH	-	8,1	8,1	8,8	13,1
Tuhasisaldus	%	22,7	16,4	67,2	55,8
Eripind	m ² /g	134,4	109,4	156,8	84,3
Lenduvad ühendid	%	20,9	14,4	13,2	8,5
EC	S/m	-	0,1	0,1	10,3
N	mg/kg KA	6100	9077	2900	1280
Ca	mg/kg KA	11400	1252	12000	116000
K	mg/kg KA	5400	900	370	53500
Na	mg/kg KA	588	10	780	1240
S	mg/kg KA	1100	888	250	2900
Mg	mg/kg KA	1500	81	960	20800
Zn	mg/kg KA	143	-	0,06	806
Cu	mg/kg KA	15	-	0,01	119
Hg	mg/kg KA	0,01	-	-	0,01
Cd	mg/kg KA	1	-	0,001	3,5
Cr	mg/kg KA	34		0,003	73,2
Ni	mg/kg KA	19	-	0,004	115
Pb	mg/kg KA	4,17	-	-	10,2

Tabelist 4 nähtub, et madalamal temperatuuril toodetud biosöed (A ja B) sisaldasid rohkem lenduvaid ühendeid vastavalt 20,93% ja 14,39%. Samas kui kõrgematel temperatuuridel toodetud biosüte (C ja D) lenduvate ühendite sisaldus jäi madalamaks, vastavalt 13,15% ja 8,45%. Toetudes joonisele 2, joonisele 3 ja joonisele 4 ning varasematele uuringutele (Mumme *et al.* 2014, Luo *et al.* 2015a) saab öelda, et suurenenud CH₄ toodang biosüte A ja B puhul tulenes nende süte enda lagunemisest, mis oli põhjustatud kergesti kättesaadava süsiniku suuremast sisaldusest tänu madalale tootmistemperatuurile ja selle süsiniku CH₄ muundamisest mikroorganismide poolt. Mumme *et al.* (2014) tehtud uuringus leiti, et madalam temperatuuril (<400°C) toodetud biosüsi lagunes BMP katsete käigus kuni 20%. Teises uurimuses leiti, et temperatuuridel 400–500 °C toodetud biosüsi tõstis samuti CH₄ toodangut ja jällegi suuresti tänu selle lagundamisele (Hansen *et al.* 1998).

Biosüte C ja D puhul tekkis kumulatiivset CH₄ vähem kui kontrollkatses (inokulumist). Söed vähendasid CH₄ toodangut S/I 0,25 juures vastavalt 0,99 ja 0,96 korda võrreldes inokulumiga. Antud söed oli toodetud kõrgematel temperatuuridel, sisaldades vähesel määral kergesti lagundatavat süsinikku ja mitte alludes ka mikroobsele lagundamisele. Seetõttu võis olla kogu anaeroobse kääritamise ja seal hulgas metanogeneesi faas olla inhibeeritud. Inhibeerumise ehk CH₄ tootlikkuse languse põhjustab gasifitseerimise protsessis tekkiva biosöe kõrge adsorptsiooni võime, mis lisaks ammoniumi sidumisele teatud ulatuses seob ka orgaanilisi ühendeid ning seeläbi vähendab kääritusjäägi orgaanika kättesaadavust anaeroobsele kooslusele. Kuna muid substraate peale biosöe BMP katsesse ei lisatud ning biosöe struktuur oli lagundamise vastupidav, siis polnud mikroorganismidel lisasubstraate, millest biogaasi toota (Luo *et al.* 2015a; Mumme *et al.* 2014).

Biosütes C ja D oli ka oluliselt suurem tuhasisaldus, vastavalt 67,17% ja 55,85%. Biosöe A ja B puhul jäi tuhasisaldus vastavalt 22,71% ja 16,42% juurde. Kõrge tuhasisaldus takistab mikroorganismide ligipääsu pooridesse ja seeläbi ka substraadi lagundamist (Lee *et al.* 2010). Taimekasvatustes näiteks on täheldatud, et väga kõrge tuhasisaldusega biosöe lisamine mulda mõjutab saaki negatiivselt, blokeerides toitainetele ligipääsu (Keiluweit *et al.* 2010, Song and Gino 2012).

3.1.3 Biosöe mõju CO₂ emissioonile biogaasi tootmisel

Magistritöö raames läbiviidud katsete tulemuste analüüsimisel täheldati, et kuigi biosöe A ja B puhul suurenes nii biogaasi kui ka CH₄ toodang, siis CH₄ protsent kogu biogaasist jäi peaaegu kõigi süte puhul väiksemaks kui kontrollkatses. Tabelist 5 on toodud kõigi biosüte keskmine CH₄ protsent ja võrdlus inokulumiga.

Tabel 5. Keskmised CH₄ protsendid erinevate süte lõikes ja võrdlus inokulumiga

Keskmised CH ₄ protsendid (CH ₄ %)	Biosüsi A (500 °C)	Biosüsi B (450 °C)	Biosüsi C (1100 °C)	Biosüsi D (1100–1400 °C)
S/I = 0,25	30,07	54,5	7,3	2,7
S/I = 0,5	24,7	54,8	7,5	14,5
Inokulum	46,6	43,1	47,8	47,8

Tabel 5 5 lähemalt analüüsid on näha, et biosüsi B ehk aeglase pürolüüsi käigus toodetud süsi ainsana tõstab CH₄ protsenti, võrreldes kontrollkatsed veidi üle 10%. Teiste süte puhul jääb protsent kontrollkatsest väiksemaks. Samasugust fenomeni on täheldatud ka varasemalt teostatud uuringutes, kus biogaasi toodang võrreldes inokulumiga ei tõusunud, küll aga suurenes CH₄ protsent kogu biogaasist võrreldes kontrollkatsega kuni 42,4% (Shen *et al.* 2015). Selline nähtus arvatakse olevat CO₂ adsorptsiooni tagajärg. Tabel 6 on ära toodud CO₂ suurenenud või vähenenud CO₂ emissiooni hulk erinevate biosüte lõikes.

Tabel 6. Biosüte lisamisel kääritusjäägile katsetingimustel (37 °C) summaarse te kasvuhoonegaaside emissioonide suurenemine/vähenedmine CO₂ ekvivalendina.

Süsi	S/I suhe	CO ₂ emiteerumise vähenemine (-)/suurenemine(+) kordades	CH ₄ emiteerumise vähenemine (-)/suurenemine(+) kordades	CO ₂ ekvivalent emissioon kg/t kääritusjäägi kohta	CO ₂ ekvivalent emissiooni (kg/t) vähenemine (-)/suurenemine(+) protsentides
Kääritusjääk ^a	-	-	-	27,63	-
Biosüsi A ^a (500 °C)	0,25	+1,14	+1,27	34,51	+24,90%
	0,5	+1,15	+1,22	33,40	+20,88%
Kääritusjääk ^b	-	-	-	10,81	-
Biosüsi B ^b (450 °C)	0,25	+0,17	+1,28	12,77	+18,13%
	0,5	+0,17	+1,26	12,46	+15,26%
Kääritusjääk ^c	-	-	-	7,65	-
Biosüsi C ^c (1100 °C)	0,25	-0,54	-0,99	6,72	-12,16%
	0,5	-4,18	-0,62	2,11	-72,4%
Biosüsi D ^c (1100-1400 °C)	0,25	-1,11	-0,96	6,22	-18,69%
	0,5	-1,41	-0,88	5,51	-27,97%

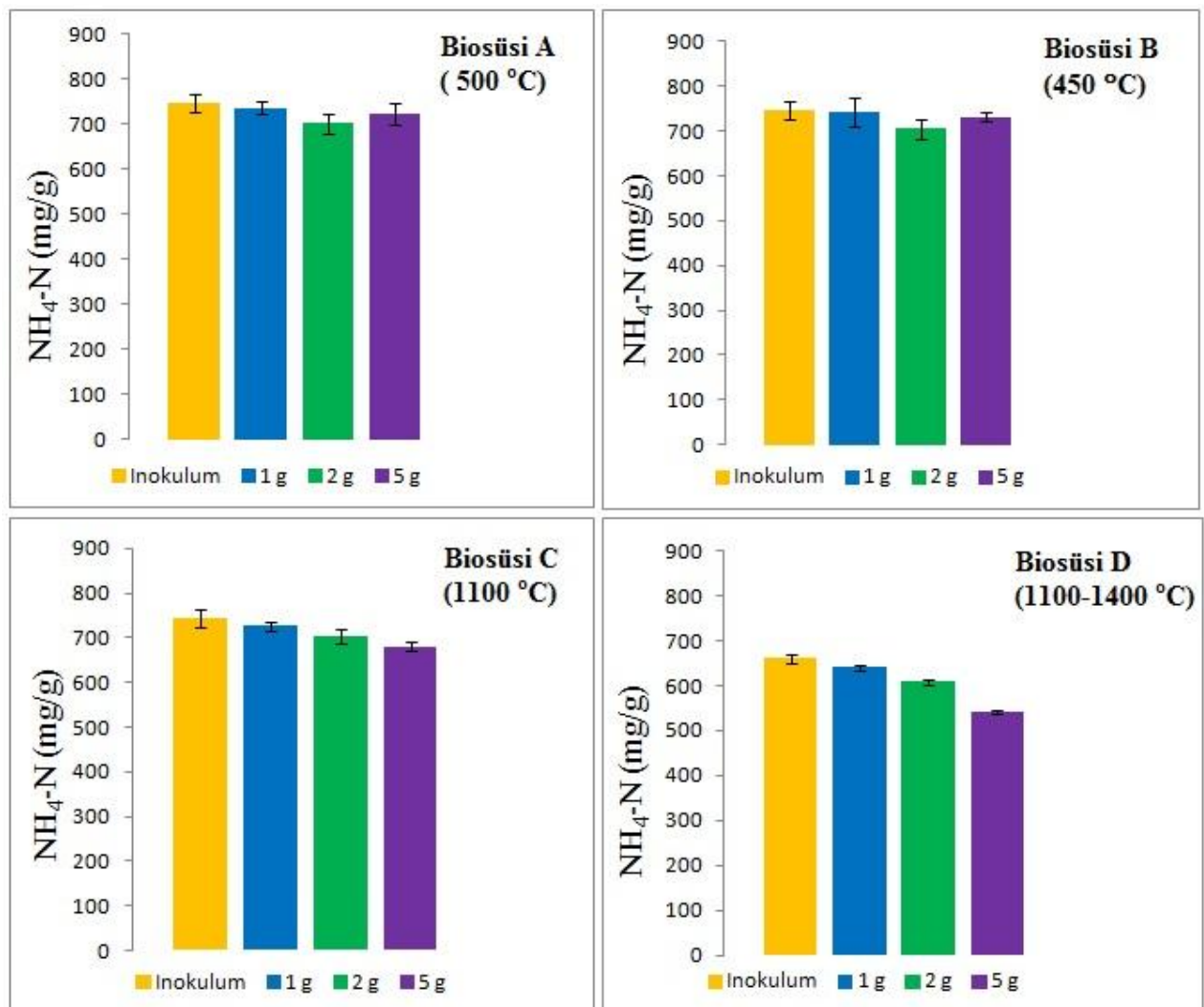
Tabelist 6 nähtub, et biosüte C ja D puhul CO₂ emissioon antud katsetingimustel (37 °C, 35 päeva) väheneb võrreldes kääritusjäägiga. Vähenemise üks põhjus on CO₂ sidumine biosöesse (Sohi *et al.* 2009; Shen *et al.* 2015), kuid teisalt ka biosöe võimalik inhibeeriv efekt anaeroobsele kooslusele. Tabelist 6 on näha, et biosüte A ja B lisamisel suureneb katsetingimustel CO₂ ekvivalent emissioon kilogrammides tonni kääritusjäägi kohta kohta S/I suhte 0,25 korral vastavalt 1,25 ja 1,18 korda ja S/I suhte 0,5 korral vastavalt 1,21 ja 1,15

korda. Samas biosöed C ja D, mis olid toodetud kõrgematel temperatuuridel, vähendasid katsetingimustel CO₂ ekvivalent emissiooni tonni kääritusjäägi kohta S/I suhte 0,25 juures vastavalt 0,88 ja 0,81 korda ning S/I 0,5 korral vastavalt 0,28 ja 0,72 korda.

Biosöed C ja D oli täielikult söestunud ja seega nende osakestel esines palju aktiivpindasid, mis on võimelised CO₂ enda külge siduma. Seda, et biosüsi suudab CO₂ enda külge siduda on täheldatud juba põllumajanduslikes biosöe kasutamise uuringutes (Sohi *et al.* 2009; Lehmann *et al.* 2003; Verheijen *et al.* 2010). Lisaks on tabelist 6 näha ka, et biosöe massi suurenedes süte C ja D puhul CO₂ sidumine suureneb ja seda tänu aktiivpindade juurdetulekule (Kizito *et al.* 2014). Teiste süte puhul CO₂ sidumise vähenemine massi tõustes võib olla seotud tõusnud agregaatide tekkega, millega koos osakesed kattuvad ja nende poorid suletakse. Sellega kaasneb ka aktiivpindade kattumine ja väheneb adsorptsioonivõime (Keiluweit *et al.* 2010; Lehmann *et al.* 2003). Biosüte C ja D CO₂ ekvivalent emissioonide vähendamise oskaal annab kindlasti suure lisandväärtuse selliste biosüte kasutamiseks anaeroobse kääritamise protsessi lõpp–hoidla osana. Keskkonnast lähtuvalt on CH₄ ja CO₂ ekvivalent emissiooni vähenemine väga positiivne nähtus, kuna see tähendab, et väheneb kasvuhoonegaaside emissioon digestaadist enne kui see laotatakse põllule ja seeläbi ka väetisena toimimise ajal. Kasvuhoonegaaside suured emissioonid mõjutavad kliimat ja seetõttu on nende liigse koguse vähenemine alati positiivne (Sohi *et al.* 2009).

3.2 Biosöe lisamise mõju $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorptsioonile

Magistritöö raames viidi läbi $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorptsiooni katsed, kuna varasemale kirjandusele tuginedes (Gerardi 2003; Pitk 2014; Normak jt. 2009) on just $\text{NH}_4\text{-N}$ akumulatsioon ja üleminek NH_3 -ks anaeroobses kääritamises metanogeensetele bakteritele toksiline. Joonisel 5 on esitatud nelja graafikuna segust mõõdetud $\text{NH}_4\text{-N}$ hulk mg/g erinevate biosüte lõikes.



Joonis 5. $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorptsioonikatsete tulemused erinevate biosöe koguste juures. Tulemused on milligrammides segu grammi kohta.

Jooniselt 5 on näha, et kõigis katsetes kasutatud biosöega segudes $\text{NH}_4\text{-N}$ sisaldus söe massi lisandudes väheneb. Tabelis 7 on toodud katsetesse lisatud biosöe mass, pH väärtused, $\text{NH}_4\text{-N}$ sisaldus segus ja $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorbeeritud hulk biosöe lisamisel.

Tabel 7. NH₄-N adsorptsioonikatsetes kasutatud süte kogused ja mõõdetud parameetrid

	Lisatud söe kogus (grammides)	pH	NH ₄ -N näit mg/g	NH ₄ -N adsorbeeritud kogus mg 1 grammi biosöe kohta
Inokulum	-	7,23	745	
Biosüsi A (500 °C)	1	7,26	736	9,5
	2	7,26	702	21,75
	5	7,39	722	4,6
Biosüsi B (450 °C)	1	7,25	743	2,5
	2	7,32	705	20,25
	5	7,42	731	2,8
Biosüsi C (1100 °C)	1	7,37	727	18,5
	2	7,26	704	20,5
	5	7,48	681	12,9
Inokulum (Biosüsi D)	-	7,58	660	-
Biosüsi D (1100–1400 °C)	1	8,36	640	19,5
	2	8,92	608	25,75
	5	9,47	541	23,8

Vaadates nii joonist 5 kui ka tabelit 7 saab järeldada, et biosöe massi tõusmisel segus suureneb NH₄-N adsorptsioon. Maksimaalselt adsorbeeriti biosüte A ja B puhul grammi söe kohta vastavalt 21,75 mg ja 20,25 mg NH₄-N. Biosüte C ja D puhul aga vastavalt 20,5 mg ja 25,75 mg NH₄-N grammi söe kohta.

Tabelist 7 näha, et biosöe massi suurendes segus üle 2 grammi adsorptsioon grammi biosöe kohta väheneb. Eriti märgatav on see madalal temperatuuril toodetud biosüte A ja B puhul. Näiteks biosöe A puhul tõusis söe massi lisamisel 1 grammilt 2 grammini NH₄-N adsorptsioon 12,15 mg, samas langes söe massi tõustes 2 grammilt 5 grammini 17,15 mg. Biosöe B puhul olid samad väärtused vastavalt 17,75 mg ja 17,45 mg. Biosöe C puhul vastavalt 2 mg ja 7,6 mg ning D puhul 6,25 mg ja 1,95 mg. Samasuguseid tulemusi on saadud ka eelnevalt tehtud uuringutes, kus massi tõustes on suurenenud adsorbeeritava NH₄-N hulk ja samas biosöe

massi suurenedes üle 2 grammi 50 g inokulumi kohta adsorptsioon väheneb (Kizito *et al.* 2014; Sarkhot *et al.* 2013, Mumme *et al.* 2014). Adsorptsiooni tõusu põhjus on ilmselt aktiivpindade juurdetulemine ehk laenguga pindasid, mis suudavad inokulumist NH_4^+ enda külge siduda, lisandub koos biosöe massi tõusuga (Kizito *et al.* 2014). Vähenemine üle 2 grammi biosöe massi puhul võib olla põhjustatud aktiivpindade kattumisest massi lisandudes või siis ka pindade küllastumisest, mida põhjustab konkurents teiste biosöes ja sõnnikus sisalduvate katioonidega nagu K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} (Mumme *et al.* 2014; Kizito *et al.* 2014; Deenik *et al.* 2010; Novak *et al.* 2010).

Tabelist 7 nähtub ka, et pH tõuseb kõigis katsetes järk-järguliselt. Teada on ka fakt, et pH tõustes >8 toimub osaline $\text{NH}_4\text{-N}$ üleminek NH_3 -ks tänu suurenenud OH^- hulgale (Normak jt. 2009). Tuleb ära märkida, et NH_3 ei ole adsorbeeritav (Pitk 2014; Kizito *et al.* 2014). Kuna biosöe D katses on pH suurem kui 8 võib sealse katse kõige kõrgem adsorptsiooni määr olla seotud selle sama üleminekuga.

KOKKUVÕTE

Biogaasi tootmine energia kasutamise eesmärgil on kogunud viimaste aastakümnete jooksul järjest enam tähelepanu. Kuigi protsessi tuntakse tänapäeval päris hästi, on alati teemasid arendustööks, et suurendada toodetava CH₄ hulka ühiku tooraine kohta. Üks võimalus CH₄ tootlikkuse tõstmiseks on biosüsi. Oluline on teada, milliste omadustega biosütt on tulekskasutada. Biosöed on sõltuvalt tootmisprotsessist ja toorainest erinevate omadustega, millest lähtuvalt on head eeldused kasutamaks seda, kas adsorbendina või teisalt CH₄ toodangu suurendajana.

Antud magistritöö raames uuriti erinevatel tootmisprotsessi (eelkõige temperatuur) tingimustel toodetud biosüte mõju anaeroobse kääritamise protsessile. Katsetes kasutati nelja erinevat biosütt (A, B, C, D), mis olid toodetud vastavalt 500 °C, 450 °C, 1100 °C ja 1100–1400 °C juures.

Töö tulemusena järelitati, et biosöe kasutamine anaeroobses kääritamises on perspektiivne ja täiesti rakendatav. Oluline on aga see, et jälgitaks biosöe tootmistehnoloogiast tulenevalt selle omadusi ja seeläbi kasutust anaeroobses kääritis. Katsete tulemuste ja varasemate uuringute põhjal võib öelda, et madalamatel temperatuuridel (400–500 °C) toodetud biosüsi omab positiivset väärtust kasutamiseks kääritisiseselt, suurendades CH₄ toodangut. Selline süsi sisaldab kergesti lagundatavat süsinikku, mille arvelt suureneb kogu biogaasi tootlikkus kääritis. Inokulumile S/I suhtega 0,25 biosöe lisamiselt tõstsid söed A ja B CH₄ toodangut vastavalt 1,27 ja 1,28 korda ning S/I 0,5 juures vastavalt 1,22 ja 1,25 korda. Tõusnud CH₄ tootlikkus biosöe massi suurenedes vähenes, seetõttu on oluline ka leida kääriti jaoks kasutatav optimaalne söe kogus. Massi tõustes suureneb biosöe agregaatide moodustumise võime, mis raskendab mikroorganismide võimet tungiga biosöe sisemistesse pooridesse ja seda biosütt lagundada. Biosüte A ja B puhul suurenes ka summaarne CO₂ ekvivalent emissioon kilogrammides tonni kääritusjäägi kohta S/I 0,25 juures vastavalt 1,25 ja 1,18 korda ning S/I 0,5 juures vastavalt 1,21 ja 1,15 korda. Seega madalamatel temperatuuridel toodetud söed suurendasid küll biogaasi toodangut, mis energia tootmise eesmärgil on väga kasulik. Kuid keskkonna seisukohalt on biogaasi emissiooni suurenemine negatiivse mõjuga kliimale ja seetõttu tuleb madalamatel temperatuuridel toodetud biosüte kasutamisel anaeroobses kääritamises vältida nende lisamist lahtistesse kääritusjäähoidlatesse ja kasutada neid ainult kääritisiseselt. Lisandväärtusena viiakse koos kääritusjäähimassiga biosüsi ja selles alles jäänud stabiilne süsinik mulda, tõstes seeläbi mulla huumuse sisaldust ja toitainete kättesaadavust. Biosöe sellisel kujul kasutamine oleks majanduslikult vägagi tulus, eriti juhul

kui kasutada kiire pürolüüsi käigus tekkinud biosütt, mis muidu selles protsessis on käsitletud jäägina ja sellele jätkusuutlikku rakendust pole leitud.

Kääritusjäähoidlates sobib kasutamiseks kõrgematel temperatuuridel ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) toodetud biosüsi. Sellistel sütel on süsinik stabiilses olekus ja seega sobivad need hästi adsorbentideks. Antud magistritöö katsetest järeldub, et kõrgematel temperatuuridel toodetud söed sobivad näiteks $\text{NH}_4\text{-N}$, CH_4 ja CO_2 sidumiseks. Biosüte C ja D puhul vähenes CH_4 toodang S/I 0,25 juures vastavalt 0,99 ja 0,96 korda ning S/I 0,5 juures 0,62 ja 0,88 korda. Summaarse CO_2 emissiooni vähenemine ulatus biosüte C ja D puhul täiesti arvestatavale määrale, S/I suhte 0,25 korral vähenes CO_2 ekvivalent emissiooni kilogrammides tonni kääritusjäägi kohta vastavalt 0,88 ja 0,81 korda ja S/I 0,5 korral 0,28 ja 0,72 korda. $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorptsioon grammi biosöe kohta süte C ja D puhul oli maksimaalselt vastavalt 20,50 mg ja 25,75 mg. Seega sobiksid sellised söed just kasutamiseks järelkääritis või kääritusjäähoidlas, sidumaks kääritusmassi alles jäänud kasvuhoonegaase ja adsorbeerides toitaineid nagu lämmastik $\text{NH}_4\text{-N}$ kujul, et suurendada selle omastatavust taimedele ja vähendada väljaleostumist veekogudesse või põhjavette. Mida suurem digestaadi jääkpotentsiaal seda suurem ka biosüte C ja D lisamise mõju. Ka nende süte puhul on positiivne see, et stabiilne süsinik läheb koos massiga mulda, mis tõstab mulla huumust ja veehoiuvõimet ning parandab toitainete kättesaadavust.

Selleks et olla kindel biosöe kasulikus mõjus anaeroobsele kääritamise protsessile tuleks sooritada edasised uuringud läbivoolukatsete näol ehk pidevalt segatava protsessiga just madalal temperatuuril toodetud biosütega. Selles protsessis saaks siis jälgida nii biogaasi toodangut ja samaaegselt biosüte mõju toitainetele. Lisaks tasuks uurida biosöe mõju toitainete vabastamisele ja adsorbeerimisele pärast koos kääritusjäägiga mulda viimist.

SUMMARY

Biochar potential applications in biogas production: increasing gas yield vs reducing greenhouse gases

Kristi Seevri

Biogas production for energy has received more and more attention during last few decades. Although the process is already quite well known there are always areas which need to be developed in order to increase the CH₄ yield. One possibility how to increase the production of CH₄ is adding biochar. Biochar is very porous, black solid substance that has high cation exchange capacity and it is most often used in agriculture to improve soil fertility (Lehmann *et al.* 2003; Sohi *et al.* 2009). Biochars properties depend on the production temperature. The purpose of current Master's thesis was to investigate the impact of biochar in the anaerobic digestion process on the basis of increasing CH₄ yield and reducing greenhouse gases emissions. This study aims to find the connections between biochar production temperatures and biogas yields.

Laboratory experiment in form of batch fermentation test (BMP-biomethane potential tests) of inoculum and four different biochars were carried out. The chars (A, B, C and D) were produced at temperatures 500 °C, 450 °C, 1100 °C and 1100–1400 °C respectively. The result of current study showed, that biochars produced at lower temperatures (500 °C and 450 °C) increased CH₄ yield by 1,27 and 1,28 times respectively when biochar was added with substrate/inoculum ratio 0,25. The CH₄ yield increased because of the decomposition of biochars, since they contained high amount of easily degradable carbon. Biochar that were produced at higher temperatures (>1000 °C) decreased CH₄ yield by 0,99 and 0,96 times respectively (S/I =0,25) and with S/I =0,5 they reduced CH₄ yield by 0,62 and 0,88 times respectively. Those biochar didn't consist easily degradable carbon, so the process was slightly inhibited. This is due to the adsorption of CO₂ and inhibition of the whole anaerobic digestion processes since the biochar didn't decompose themselves and other substrates for the microorganisms to degrade were not added.

On the other hand biochars C and D decreased CO₂ equivalent emission in kilograms per ton digestate by 0,88 and 0,81 times when biochar was added according to the substrate inoculum ratio 0,25 and at S/I 0,5 by 0,28 and 0,72 times respectively. This reduction is remarkable and gives very positive effect of using high temperature produced biochars in

anaerobic digestion. Biochars C and D adsorbed up to 20,50 mg and 25,75 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ per gram of biochar from the inoculum respectively.

Based on the results it can be concluded that biochars produced at lower temperatures could be used in anaerobic digesters in biogas plants in order to increase the CH_4 yield. Biochars with higher production temperatures could be used in digestate storage tanks in order to decrease greenhouse gas emissions and adsorbate excess $\text{NH}_4\text{-N}$. In addition those biochar that are added to the anaerobic digestion process will be taken into the soil with the digestate as a fertilizer after the digestion process. So along with the digestate mass biochar and stable carbon that it contains goes into the soil and thereby increases soil humus content and water retention and improves nutrient availability.

Future research should pay attention to the continuously-fed anaerobic digestion processes where biochar produced at low temperatures ($<600^\circ\text{C}$) is added. In addition the investigation about biochar nutrient release in the soil after anaerobic digestion should also be carried out.

TÄNUAVALDUSED

Autor tänab kõiki, kes aitasid kaasa käesoleva magistritöö valmimisele.

Eriti suured tänud oskusliku juhendamise ning heatahtliku suhtumise eest nooremteadur Peep Pitkale ja dotsent Taavo Tennole.

Suured tänud ka Kaja Orupõllule (EMÜ) juhendamise ja abi eest laboris.

KASUTATUD KIRJANDUS

Al-Wabel M., Al-Omran A., El-Naggar A.H., Nadeem M. (2013) Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *J. Bioresource Technology*. 131, 374–379.

Amani T., Nosrati M., Sreekrishnan T.R., (2010) Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects – a review. *J. Environ. Rev.* 18, 255–278.

Angelidaki I., Karakashev D., Batstone D.J., Plugge C.M., Stams A.J.M. (2011) Biomethanation and its potential. *J. Methods Enzymol.* 494, 327–351.

Atkinson C.J., Fitzgerald D., Hipps N.A. (2010) Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review. *J. Plant and Soil*. 337, 1–18.

Banks C.J., Salter A.M., Heaven S., Riley K. (2011) Energetic and environmental benefits of co-digestation of food waste and cattle slurry: A preliminary assessment. *Resources, Conservation and Recycling*. 56, 71–79.

Barrow C.J. (2011) Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture. *J. Applied Geography*. 34, 21–28.

Basnet M. (2015) Application of Ferric Enriched Biochar (FEB) To Capture N and P From Greywater. Thesis of Environmental Engineering. Helsinki.

Brady N. and Weil R. (2008) The nature and properties of soils. 14th ed. Prentice Hall. Upper Saddle River, New York.

Brewer C E., Hu Y–Y., Schmidt-Rohr K., Loynachan T.E., Laird D. A., Brown R.C. (2012) Extent of pyrolysis impacts on fast pyrolysis biochar properties. *J. Environmental Quality*. 41, 118–136.

Brewer C.E., Schmidt–Rohr K., Satrio J.A., Brown R.C. (2009) Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *J Environmental Progress & Sustainable Energy*. 41, 967–972.

- Bridgwater A.V. (2003) Renewable fuels and chemicals by thermal processing of bio-mass. *J. Chemical Engineering*. 91, 87–102.
- Brown S. (2009) Urban soil contaminants and remediation. *J. Biocycle* 50, 27–30.
- Bruun E.W., Ambus P., Egsgaard H., Hauggaard–Nielsen H. (2012) Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C ja N turnover Dynamics. *J. Soil Biology & Biochemistry*. 46, 73–79.
- Cetin E., Moghtaderi B., Gupta R., Wall T.F. (2004) Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *J. Fuel*. 83, 2139–2150.
- Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *J. Bioresour. Technol.* 99, 4044–4064.
- Cheng C.H, Lehmann J., Thies J.E., Burton S.D., Engelhard M.H. (2006) Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *J. Organic Geochemistry*. 37, 1477–1488.
- Chun Y., Sheng, G., Chiou C.T., Xing, B. (2004) Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *J. Environ. Sci. Technol.* 38, 4649–4655.
- Chynoweth D.P., Owens J.M, Legrand. R. (2001) Renewable CH₄ from anaerobic digestion of biomass. *J. Renew. Energy*. 22, 1–8.
- De Vrieze J., Hennebel T., Boon N., Verstraete W. (2012) Methanosarcina: the rediscovered methanogen for heavy duty biomethanation. *J. Bioresour. Technol.* 112, 1–9.
- Deenik J. L., McClellan T., Uehara G., Antal M. J., Campbell S. (2010) Charcoal volatile matter content influences plant growth and soil nitrogen transformations. *J. Soil Sci. Soc. Am.* 74, 1259–1270.
- Demirel B and Scherer P. (2008) The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to CH₄: a review. *J. Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*. 7, 173–190.
- EBC– European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar (2012). European Biochar Foundation, Arbaz, Switzerland.

Enders A., Hanley K., Whitman T., Joseph S., Lehmann J. (2012) Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *J. Bioresource Technology*. 114, 644–653.

Gerardi M. (2003) *The Microbiology of anaerobic digester*. A John Wiley & Sons Inc. Publication, Canada.

Glaser B., Guggenberger G., Zech W., Ruvio M. L. (2003) Soil organic matter stability in Amazonian dark earths, In: *Amazonian dark earths: Origin properties, management*, (Lehmann J., Kern D.C., Glaser B., Woods I.S., eds.), pp 141-158. Kluwer Academic Publishers., The Netherlands. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, Ch. 8, 141–158.

Gundale M., and DeLuca T. (2007) Charcoal effects on soil solution chemistry and growth of *Koeleria macrantha* in the ponderosa pine/ Douglas–fir ecosystem. *J. Biol. Fertil. Soils*. 43, 303–311.

Hansen K H., Angelidaki I., Ahring B K. (1998) Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure. *J. Water Research*. 33, 1805-1810.

Hattori S. (2008) Syntrophic Acetate–Oxidizing Microbes in Methanogenic Environments. *J. Microbes Environ*. 23, 118–127.

Kaasik A., Kiiman H., Oinas N., Pitk P., Tamm K. (2013) Saastuse kompleksne vältimine ja kontroll–parim võimalik tehnika veiste intensiivkasvatustes. Keskkonnaministeeriumi tellimus.

Karakashev D., Batstone D.J., Angelidaki I. (2005) Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactors. *J. Appl. Environ. Microbiol*. 71, 331–338.

Keiluweit M., Nico P., Johnson M.G., Kleber M. (2010) Dynamic molecular structure of plant biomass–derived black carbon (biochar). *J. Environmental Science Technology*. 44, 1247–1253.

Kinney T.J., Masiello C.A., Dugan B., Hockaday W.C., Dean M.R., Zygourakis K., Barnes R.T. (2012) Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *J. Biomass and Bioenergy*. 41, 34–43.

- Kizito S., Wu S., Kirui W K., Lei M., Lu Q., Bah H., Dong R. (2014) Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochars for adsorption of ammonium nitrogen from piggy manure anaerobic digested slurry. *J. Science of Total Environment*. 505, 102–112.
- Krull E.S., Skjemstad J.O., Baldock J.A. (2004) Functions of soil organic matter and the effect on soil properties. In: Grains Research and Development Corporation, pp. 129.
- Laird D A., Brown R C., Amonette J. (2009) Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *J. Biofuels, Bioprod. Bioref.* 3, 547–562.
- Lee J.W., Kiddler M., Evans B.R., Paik S., Buchanan A.C., Garten C.T. (2010) Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. *J. Environmental Sci. Technol.* 44, 70-79.
- Lehmann J. (2007) Biochar System-Core Principle, *Frontiers in Ecology and the Environment*. 7, 381-387.
- Lehmann J., da Silva J.P., Steiner C., Nehls T., Zech W., Glaser B. (2003) Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *J. Plant and Soil*. 249, 343–357.
- Lehmann J., Gaunt J., Rondon M. (2006) Biochar sequestration in terrestrial ecosystems – A review. *J. Mitigation and adaption Strategies for Global Change*. 11, 403-427.
- Lehmann, C.J., Czimczik C.I., Sohi S. (2009) Stability of biochar in soil ecosystems. In: *Biochar for Environmental Management*, (Lehmann C.J., Joseph S., eds), pp. 183-205. Earthscan, London.
- Lua A. C., Yang T., Guo J. (2004) Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio–nutshells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 279–287.
- Luo C., Lu F., Shao L., He P. (2015a) Application of eco-compatible biochar in anaerobic digestion to relieve acid stress and promote the selective colonization of functional microbes. *J. Water Research*. 68, 710–718.
- Luo L., Xu C., Chen Z., Zhang S. (2015b) Properties of biomass-derived biochars: Combined effect of operating conditions and biomass types. *J. Bioresource Technology*. 192, 83-89.

- Lü F., Hao L., Guan D., Qi Y., Shao L., He P. (2013) Synergetic stress of acids and ammonium on the shift in the methanogenic pathways during thermophilic anaerobic digestion of organics. *J. Water Res.* 47, 2297–2306.
- Lyberatos G and Pullammanappallil P.C. (2010) Anaerobic digestion in Suspended Growth bioreactors. *J. Environ. Biotech.* 10, 395–438.
- Manya J.J. (2012) Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs. *J. Environmental Science Technology.* 46, 7939–7954.
- McBeath A.V., Smernik R. J., Krull E., Lehmann J. (2014) The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state ¹³C NMR study. *J. Biomass and Bioenergy.* 60, 121–129.
- Mumme J., Srocke F., Heeg K., Werner M. (2014) Use of biochars in anaerobic digestion. *J. Bioresource Technology.* 164, 189–197.
- Normak A., Vollmer E., Orupõld K., Kaasik A., Kask Ü. (2009) Biogaasi tootmine ja selle kasutamine–käsiraamat. OÜ Tartumaa Trükikojad, Tartu.
- Novak J.M., Lima I., Xing B., Gaskin J. W., Steiner C., Das K.C., Ahmednas M., Rehrah D., Watts D. W., Busscher W.J., Schomberd H. (2009) Characterization of Designer biochar produced at different tempratures and their effects on a loamy sand. *J. Annal of Environmental Sciences.* 3, 195–206.
- Pitk P. (2014) Protein– and Lipid–rich solid slaughterhouse waste anaerobic co–digestation: resource analysis and process optimization. Thesis on Natural and Exact sciences B170. TTÜ Press.
- Plugge C.M., van Lier J.B., Stams A.J.M. (2010) Syntrophic communities in CH₄ formation from high strength wastewaters. In: *Micobes at Work*, (Insam H., Franke–Whittle I., Goberna M., eds), pp. 59-77. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,
- Radlein D., Piskorz J.K., Majerski P. (1996) Method of producing slow release nitrogenous organic fertilizer from biomass. U.S Patent US5676727 A. Date issued: 14.Oct.1997.

Rutherford D. W., Wershaw R. L., Rostad C. E., Kelly C. (2012) Effect of formation conditions on biochars: compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars. *J. Biomass Bioenerg.* 46, 693–701.

Sarkhot D V., Ghezzehei T A., Berhe A. A. (2013) Effectiveness of biochar for sorption of ammonium and phosphate. *J. Environmental Quality.* 42, 1545–1554.

Schmidt H. P. (2012) 55 Uses of Biochar. *Ithaka Journal*. Delinat-Institute for Ecology and Climate-farming, Arbaz. pp. 286–289.

Shen Y., Linville J.L., Urgan-Demirtan M., Schoene R. P., Snyder S. W. (2015) Producing pipeline-quality bioCH₄ via anaerobic digestion of sludge amended with corn stover biochar with in-situ CO₂ removal. *J. Applied Energy.* 158, 300–309.

Sohi S., Lopez-Capel E., Krull E., Bol R. (2009) Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs. guide future research. CSIRO Land and Water Science Report 05/09, 64 pp.

Song W and Guo M. (2012) Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 94, 138–145.

Spokas K. A., Novak J.M., Venterea R.T. (2011) Biochar's role as an alternative N-fertilizer: ammonia capture. *J. Plant Soil.* 350, 35–42.

Steiner C., W. G. Teixeira., J. Lehmann T., Nehls J. L. V., d. Macêdo W. E., Blum H., Zech W. (2007) Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *J. Plant and Soil.* 291, 275–290.

Swift, R. S. (2001) Sequestration of carbon by soil. *J. Soil Sci.* 166, 858–871.

Zimmerman A.R. (2010) Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *J. Environ. Sci. Technol.* 44, 1295–1301.

Zinder S.H., Koch M. (1984) Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture. *J. Arch. Microbiol.* 138, 263–272.

Tryon E. H. (1948) Effect of charcoal on certain physical, chemical, and biological properties of forest soils. *J. Ecology Monographs.* 18, 81–115.

Wang T., Camps-Arbestain M., Hedley M., Bishop P. (2012) Predicting phosphorous bioavailability from high-ash biochars. *J. Plant and Soil.* 357, 173–187.

Weiland P. (2010) Biogas production: current state and perspectives. *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 849–860.

Verheijen F., Jeffery S., Bastos A.C., Velde M., Diafas I. (2010) Biochar application to soils—A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. *Scientific and Technical Reports*. Ispra (Italy): European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.

LIHTLITSENTS

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristi Seevri

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Biosöe võimalikud rakendused biogaasi tootmisel: biogaasi toodangu suurendamine versus kasvuhoonegaaside vähendamine

mille juhendajad on Taavo Tenno ja Peep Pitk,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

1. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
2. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **18.05.2016**

